

ÜBER DIE AKTIVIERTE REDUKTION ORGANISCHER
VERBINDUNGEN MIT NATRIUMBORANAT

INAUGURAL-DISSERTATION

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Hans-Joachim Kötzsch

aus Zwickau

Berlin

Ernst-Reuter-Gesellschaft

1962

Druck:

Ernst - Reuter - Gesellschaft
der Förderer und Freunde der Freien Universität e.V.

Dissertationen - Druckstelle

Berlin-Dahlem, Gargstr. 46, Tel.: 76 52 61, App. 668

ÜBER DIE AKTIVIERTE REDUKTION ORGANISCHER
VERBINDUNGEN MIT NATRIUMBORANAT

INAUGURAL-DISSERTATION

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Hans-Joachim Kötzsch

aus Zwickau

Berlin

Ernst-Reuter-Gesellschaft

1962

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16. V. 1962

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Volz
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 5. XI. 1959 bis zum 20. XII. 1961 an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Gerhard Hesse angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich für die Anregung und die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meiner 1961 verstorbenen Mutter zum Gedächtnis

1. Einleitung	1
2. Die Mutter	2
3. Die Kindheit	3
4. Die Jugend	4
5. Die Ehe	5
6. Die Kinder	6
7. Die Krankheit	7
8. Die Beerdigung	8
9. Die Erinnerung	9
10. Die Zukunft	10
11. Die Schlussbemerkungen	11
12. Die Literatur	12
13. Die Quellen	13
14. Die Anmerkungen	14
15. Die Bibliographie	15
16. Die Zusammenfassung	16
17. Die Zusammenfassung	17
18. Die Zusammenfassung	18
19. Die Zusammenfassung	19
20. Die Zusammenfassung	20
21. Die Zusammenfassung	21
22. Die Zusammenfassung	22
23. Die Zusammenfassung	23
24. Die Zusammenfassung	24
25. Die Zusammenfassung	25
26. Die Zusammenfassung	26
27. Die Zusammenfassung	27
28. Die Zusammenfassung	28
29. Die Zusammenfassung	29
30. Die Zusammenfassung	30
31. Die Zusammenfassung	31
32. Die Zusammenfassung	32
33. Die Zusammenfassung	33
34. Die Zusammenfassung	34
35. Die Zusammenfassung	35
36. Die Zusammenfassung	36
37. Die Zusammenfassung	37
38. Die Zusammenfassung	38
39. Die Zusammenfassung	39
40. Die Zusammenfassung	40
41. Die Zusammenfassung	41
42. Die Zusammenfassung	42
43. Die Zusammenfassung	43
44. Die Zusammenfassung	44
45. Die Zusammenfassung	45
46. Die Zusammenfassung	46
47. Die Zusammenfassung	47
48. Die Zusammenfassung	48
49. Die Zusammenfassung	49
50. Die Zusammenfassung	50

Inhaltsverzeichnis

A. Zusammenfassung	11
B. Allgemeiner Teil	
1. Auffindung von Natriumborant	15
2. Physikalische und chemische Eigenschaften von Natriumborant	15
3. Anwendung von Natriumborant in der organischen Chemie	17
4. Technische Synthesen von Natriumborant	20
C. Theoretischer Teil	21
I. Aufgabenstellung	21
II. Die Messung des Hydridverbrauchs in Reaktionslösungen	22
1. Anforderungen an die Analysenmethode	22
2. Diskussion bekannter Analysenmethoden	22
3. Beschreibung und Überprüfung der Natriumborant-Bestimmung in der Zerewitinoff-Apparatur	24
4. Beschreibung und Überprüfung eines Verfahrens zur Messung von Wasserstoffverlusten während Reduktionsreaktionen mit Natriumborant	26
III. Analytische Versuchsergebnisse	27
1. Vorkritik der gasanalytischen Versuche	27
2. Gasanalytische Untersuchung von nach den Gruppen des Periodensystems geordneten Zusätzen	30
2.1) Gruppen Ib und IIb	30
2.2) Gruppen III	32
2.3) Gruppen IV	33
2.4) Gruppe Vb	35
2.5) Nebengruppen V, VI, VII und VIII	37
3. Reduktionsprodukte der analytischen Versuche	39
4. Diskussion der analytischen Versuchsergebnisse	41
IV. Versuche und Diskussion über den Mechanismus	44
1. Folgerungen aus den analytischen Versuchen	44
2. Aluminiumchlorid als Zusatz	45

3. As und As- und Sb-organische Verbindungen als Zusätze	49
4. ZnCl_2 und CoCl_2 als Zusätze	51
V. Präparative Versuche mit AlCl_3 als Zusatz	53
1. Methode und Versuchsergebnisse	53
2. Diskussion	54
D. Experimenteller Teil	59
I. Reagenzien	59
II. Versuche zum Analysenverfahren	60
1. Dichtigkeitsprüfung der Zerewitinoff-Apparatur	60
2. Beschreibung und Prüfung der Hydridbestimmung (Versuche 1 - 6)	60
3. Dichtigkeitsprüfung der Apparatur zur Messung von Wasserstoffverlusten bei Reduktionsreaktionen	65
4. Eignungsprüfung der auf S. 29 abgebildeten Apparatur (Versuche 7 - 13)	66
III. Gasanalytische Versuche	68
1. Arbeitsvorschrift für die analytischen Reduktionsversuche (Versuche 14 - 128)	68
2. Aufarbeitung der abreagierten Reduktionsgemische positiv verlauener Analysenversuche	73
a) p-Chlorbenzylalkohol	73
b) Benzylaminhydrochlorid	74
c) Natriumchlorid	74
IV. Versuche zum Mechanismus	75
1. Versuche über Aluminiumchlorid als Zusatz	75
2. Versuche über As- und Sb-Verbindungen als Zusätze	80
3. Versuche über ZnCl_2 und CoCl_2 als Zusätze	85
V. Präparative Reduktionsversuche in Gegenwart von Aluminiumchlorid	87
1. Versuch 150: Reduktionsversuch von p-Chlorbenzoesäureäthylester in Äther	87
2. Aromatisch gebundene funktionelle Gruppen	88
2.1) Versuche nach Verfahren A (bei 40°)	88
a) Ester	88
b) p-Chlorbenzoesäureanhydrid	89

c) Säuren und Na-Salze	89
d) Benzonitril	90
2.2) Versuche nach Verfahren B (bei -10^0)	90
a) Ester	90
b) p-Chlorbenzoesäureanhydrid	90
c) Säuren	91
d) Benzonitril	91
3. Aliphatisch gebundene funktionelle Gruppen	91
3.1) Versuche nach Verfahren A (bei 40^0)	91
a) Ester	91
b) Phenylelessigsäureanhydrid	92
c) Phenylelessigsäure und Na-Phenylacetat	92
d) Benzylcyanid	93
3.2) Versuche nach Verfahren B (bei -10^0)	93
a) Ester	93
b) Phenylelessigsäureanhydrid	93
c) Phenylelessigsäure	93
d) Benzylcyanid	93
4. Darstellung der 3.5-Dinitrobenzoate	94
E. Literaturverzeichnis	95

Abkürzungen wurden nach der Abkürzungstabelle des Chemischen Centralblattes vorgenommen.

A) Zusammenfassung

Natriumboratan ist ein lagerfähiges, in der Handhabung ungefährliches Reagenz, das in der organischen Chemie als Reduktionsmittel vor allem für Carbonylgruppen und als Lagerverbindung für das zur Hydroborierung von Doppelbindungen benutzte Diboran dient. Es ist großtechnisch zugänglich.

Der Gehalt an aktivem Wasserstoff ist gasvolumetrisch genau bestimmbar, wenn als Zersetzungssäure NaCl-gesättigte, kobaltspurenhaltige, luftfreie 15 %ige H_2SO_4 verwendet wird.

Diese gasvolumetrische Hydridwasserstoff-Bestimmungsmethode gestattet es, den Hydridverbrauch organischer Substrate bei der Reduktion mit Natriumboratan in Gegenwart von Metallen und/oder deren Verbindungen festzustellen durch Bestimmung des restlichen Hydridgehaltes in der Reaktionslösung unmittelbar nach der Reaktion. Der während der Reaktion entwickelte gasförmige Wasserstoff muß berücksichtigt werden und andere anorganische Nebenreaktionen sind in das Ergebnis einzurechnen. Wir haben zur Messung des während der Reaktion entweichenden Wasserstoffs ein Reaktionsgefäß entwickelt, das gasdicht mit einer Gasbürette verbunden ist.

Unter Anwendung dieses Verfahrens haben wir untersucht, ob Natriumboratan in verschiedenen Lösungsmitteln (vorwiegend in Diäthylenglykoldimethyläther) p-Chlorbenzoesäureäthylester oder Benzonitril, die es ohne Katalysator so gut wie nicht angreift, in Gegenwart verschiedener Metalle oder deren Verbindungen zu reduzieren vermag. Besonders großen Hydridverbrauch vermittelten AlCl_3 , $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$, GaCl_3 , UCl_4 , TiCl_4 und ZrCl_4 . Weniger effektiv waren u. a. SnCl_4 , TiCl_3 , As, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, SbCl_5 und $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Nur gegenüber dem Nitril wirkten mit geringerem Effekt u. a. ZnCl_2 , CrCl_2 , MnCl_2 , FeCl_2 , CoCl_2 und NiCl_2 . Die Versuche wurden bestätigt durch Reproduktion und durch Isolierung der Reduktionsprodukte aus den Reaktionslösungen.

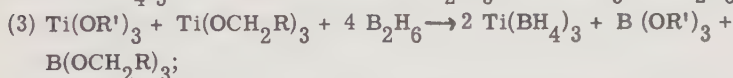
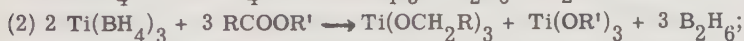
Diese oft grundverschiedenen Verbindungen scheinen die Reduktion mit Natriumborarat alle nach einem Grundprinzip zu aktivieren, nämlich durch Störung der Symmetrie im BH_4^- -Anion in Richtung auf $\text{H}_3\text{B}-\text{H}^-$. Wahrscheinlich ist allein das "H" durch die Wechselwirkung mit dem jeweiligen Zusatz in seinen Reduktionseigenschaften stärker variabel, während das " BH_3 " mit Diboran mehr oder weniger identisch sein und daher keine stärkeren Reduktionseigenschaften als Diboran aufweisen dürfte. Bei gestörter Symmetrie sind die Wasserstoffe im BH_4^- -Anion nicht mehr gleichberechtigt, das BH_4^- -Anion wird homöopolarer und wirkt erfahrungsgemäß stärker hydrierend, Diboran ist jedoch die am meisten homöopolare B-H-Verbindung. Für die Existenz stärker als Diboran reduzierend wirkender B-H-Bindungen gibt es bisher keinen Beweis.

Experimentelle Indizien für dieses Prinzip sind folgende:

- 1) Die alkalische Aktivität wäßrig alkoholischer Natriumborarat-Lösungen steigt an in Gegenwart von Metallen oder metallorganischen Verbindungen aus Gruppe Vb des Periodensystems, Natriumborarat wird dabei ungewöhnlich schnell unter Wasserstoffentwicklung zersetzt (diese Zersetzung erfolgt noch schneller als die von Natriumhydrid in wäßrigem Äthanol). Hydridübertragung durch z. B. As-H-Bindungen oder über eine Aktivierung des Substrats durch Anlagerung an die "vierte und fünfte Valenz" z. B. des $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ kommen nicht in Frage.
- 2) Beim Reduktionsversuch von Benzonitril unter Zusatz von z. B. CoCl_2 trat im Produkt etwas Benzaldehyd auf, was beweist, daß teilweise nur ein H-Atom auf das Benzonitril übergegangen ist. Dieser Effekt ist kaum anders zu erklären als durch die Trennung von BH_4^- in BH_3 (B_2H_6) am neuen Kation. Diboran reagiert mit Benzonitril zu Benzylamin, das wir auch in größerer Menge isolieren konnten.
- 3) Besonders deutlich wird das Prinzip sichtbar an der massiven Entwicklung von Diboran beim Lösen und Erwärmen von übersättigten AlCl_3 -haltigen Natriumborarat-Lösungen in Diglyme mit absolutem Äther bei gesteigerter Hydrierungsaktivität. Untersuchung der bei -20° stabilen Ätherlösungen machte $\text{Na}[\text{AlCl}_3(\text{BH}_4)]$ als Zwischenverbindung wahrscheinlich. Sowohl bei -10° als auch bei 40° über-

stieg die Reduktionskraft solcher Lösungen die des Diborans, so daß geschlossen werden muß, daß auch in diesem Falle ein nicht mehr an Bor gebundenes Hydridion Ursache für die intensivere Wirksamkeit ist.

Augenscheinlich kommt die Wirksamkeit der Zusätze TiCl_4 und UCl_4 (vielleicht auch ZrCl_4 und GaCl_3) durch doppelte Umsetzung mit Natriumboratan zustande. Somit würde also hier der direkte Austausch des Kations die Aktivität bedingen. Möglicherweise verläuft die Reaktion analog oder gemäß den Gleichungen (1) bis (3). Gleichung (3) entspricht einer in müheloser elektrophiler Reaktion verlaufenden Herstellungsmethode für $\text{Ti}(\text{BH}_4)_4$ und $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ ⁴³.



Unter Berücksichtigung dieser Fakten läßt sich die aktivierte Reduktion mit Natriumboratan also wahrscheinlich als Reduktion mit verschiedenen einfachen Hydriden in Gegenwart von Diboran (im Falle der Zusätze aus Gruppe Vb eventuell entsprechende Borane und Folgeprodukte) interpretieren.

Wegen des besonderen Interesses der Anwendung haben wir mit AlCl_3 und Natriumboratan in Äther-Diglyme (>4 : 1) präparative Reduktionsversuche unternommen. Das Verfahren eignet sich besonders für die Reduktion aromatischer Ester und Anhydride; für Benzonitril nur dann, wenn die Lösung vorwiegend Diboran enthält. Carbonsäuren lieferten keine befriedigenden Ausbeuten an Reduktionsprodukten. Natrium-Carboxylate, sowie aromatische Nitrogruppen wurden nicht reduziert. Aliphatische Verbindungen erlitten Nebenreaktionen, die zu Lasten der Ausbeute gingen.

B) Allgemeiner Teil

1. Auffindung von Natriumborant

Alfred Stock ¹⁾ hat bereits 1914 Untersuchungen über Alkali-Bor-Verbindungen vorgenommen, die reduzierenden Wasserstoff enthalten. Mit der Entdeckung des Natriumborantats durch Finholt 1946 ²⁾ ist ein auch in der organischen Chemie wertvolles und vielseitiges Reagens zugänglich gemacht worden.

2. Physikalische und Chemische Eigenschaften von Natriumborant

Natriumborant ist etwas hygroskopisch, jedoch gefahrlos und unbegrenzt in einer normal verschlossenen Pulverflasche lagerfähig. Bei Entzündung mit heißer Flamme brennt es nur langsam ab.

Es bildet weiße Kristalle von kubisch flächenzentrierter (NaCl)-Struktur ^{3, 4, 5, 6)} mit der Gitterkonstanten $a = 6,14 \text{ \AA}$ ⁴⁾ (D. $1,074$ ⁴⁾). Die thermische Zersetzung beginnt bei $>300^\circ$, im Vakuum bei 400° und wird rasch bei 550° ⁷⁾. Aus den salzartigen Eigenschaften wurde auf symmetrischen Bau ⁸⁾ des BH_4^- -Anions geschlossen, sowie auf eine heteropolare Bindung zwischen BH_4^- und Na^+ . Wie aus Raman- ^{9, 10)}, IR- ^{5, 6, 11)} und NMR-Spektren ¹²⁾ hervorgeht, ist im BH_4^- -Anion das B-Atom von vier in Tetraederform angeordneten H-Atomen umgeben.

Nimmt man Hyperkonjugation im BH_4^- -Ion an, $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \text{ B H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]^-$, so wird die komplette Achterschale deutlich und BH_4^- mit einem Halogenid-Ion vergleichbar ¹³⁾: Der Ionenradius von Br^- beträgt $1,95 \text{ \AA}$ ¹⁴⁾ und der von BH_4^- $2,03 \text{ \AA}$ ³⁾; dagegen ist die Polarisierbarkeit ^{13, 15)} von BH_4^- mit $3,94 \text{ \AA}$ etwas kleiner als die des Br^- mit $4,16 \text{ \AA}$. NaBr hat die Gitterkonstante $a = 5,95 \text{ \AA}$ ¹⁶⁾.

In Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante ist Natriumborant nur wenig dissoziiert ¹⁷⁾, dagegen besitzen Lösungen in Dimethylformamid hohe Leitfähigkeit ¹⁸⁾.

Natriumborant hat die Bildungsenthalpie $\Delta H_{298}^0 = -46,15 \text{ kcal/Mol}$ ¹⁹⁾. Das aus der Bildungsenergie $\Delta F_{298}^0 = -228,9 \text{ kcal/Mol}$ ¹³⁾ gemäß Gleichung (4) errechnete Reduktionspotential gegen die Normalwasserstoffelektrode $E_{298}^0 = -1,24 \text{ V}$ ¹³⁾, $-1,23 \text{ V}$ ²⁰⁾ und $-1,37 \text{ V}$ ²¹⁾ (bisher nicht experimentell gefunden, weil noch keine reversibel arbeitenden Elemente hergestellt werden konnten ²⁰⁾; vgl. dagegen ¹⁷⁾) charakterisiert Natriumborant als starkes Reduktionsmittel.

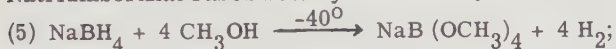


Tabelle I
Bisher bekannte Lösungsmittel ^{7, 22, 23)} für NaBH_4

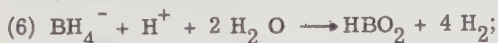
Lösungsmittel	t°C	$\frac{\text{g NaBH}_4}{100\text{g Lsgm.}}$	Lösungsmittel	t°C	$\frac{\text{g NaBH}_4}{100\text{g Lsgm.}}$
Wasser	25	55	Äthanol	20	4,0 (Zers.)
Dimethylformamid	20	18	i-Propanol	20 (60)	0,25 (8,8 g/l)
Acetonitril	28	0,9	tert.-Butanol	25	1,1 (g/l)
flüssiges NH_3		104	Tetrahydrofurfurylalkohol	20	14,0 (Zers.)
Methylamin	-20	27,6	Tetrahydrofuran	20	0,1
Äthylamin	17	20,9	Dioxan	30/100	0,025/0,06
n-Propylamin	28	9,7	Äthylenglykol-	0/20	2,6/0,6
i-Propylamin	28	6,0	dimethyläther		
n-Butylamin	28	4,9	Diäthylenglykol-	0	1,7
Cyclohexylamin	28	1,8	dimethyläther	25	5,5
Anilin	75	0,6	(Diglyme)	45	8,0
Äthylendiamin	75	22		80	0,0
Pyridin	25/75	3,1/3,4	Diäthylcarbitol		sehr wenig
Morpholin	25/75	1,4/2,5	Triäthylenglykol-		
Methanol	20	16,4 (Zers.)	dimethyläther		löst sehr gut

Die Verwendung von Natriumborant als Reagens in Lösung (bei geringer Löslichkeit auch als Bodenkörper) ist begrenzt durch seinen salzartigen Charakter einerseits und seine Reaktionsfähigkeit andererseits. - Die Löslichkeiten sind in Tabelle I aufgeführt. - Es kommen also nur ausreichend polare, genügend inerte Stoffe als Lösungsmittel in Frage.

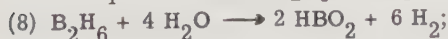
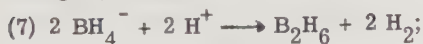
Sollen Lösungsmittel geringerer Polarität oder auch mit sterisch behindertem Polarisationszentrum, wie es möglicherweise beim Diäthyläther und beim Diäthylcarbitol der Fall ist, angewandt werden, so ist deren Kombination mit Lösungsvermittlern von Vorteil. Mit Natriumboratan reagierende Lösungsmittel sind nur beschränkt geeignet. Methanol z. B. kann nur für sehr schnelle Reaktionen Verwendung finden, weil es in Konkurrenzreaktion gemäß Gleichung (5) Natriumboratan rasch solvolysiert ^{7, 24}.



Wasser reagiert bei Normaltemperatur nur langsam unter Hydrolyse und Wasserstoff-Entwicklung ^{7, 11}. Wäßrige Lösungen reagieren stark alkalisch und sind umso stabiler, je größer die OH^- -Ionenkonzentration ist (Natriumboratan ist aus Natronlauge umkristallisierbar ^{25, 26}). Bei Wasserstoff-Ionenkonzentrationen, die größer sind als $\text{p}_\text{H} 9$ ²⁰, hydrolysieren sie schnell gemäß Gleichung (6) ²⁷ - die Hydrolysenwärme beträgt $-63,9 \text{ kcal/Mol}$ ²⁸ -.



Gleichung (6) verbirgt eine zweistufige Reaktion, wie Kilpatrick und McKinney durch Beobachtungen von Reaktionsverzögerungen ermittelt haben ²⁹. Gleichungen (7) und (8) zeigen diese beiden Stufen. Lediglich Reaktion nach Gleichung (7) wird durch Säuren verursacht, während die Reaktion nach Gleichung (8) nur in Gegenwart von Wasser abläuft. Bei Wasserausschluß wurde ausschließlich Reaktion gemäß Gleichung (7) beobachtet ^{7, 60}.



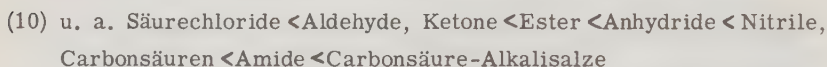
3. Anwendung von Natriumboratan in der organischen Chemie

Die Benutzung von Natriumboratan in der präparativen und technischen organischen Chemie ergibt sich aus seiner entsprechend dem Reduktionspotential hydrierenden Eigenschaft und aus seiner Zerlegungsmöglichkeit zu Diboran, das zur sogenannten Hydroborierung von Olefinen dient.

Seit der Einführung der sauberen Hydrierung^{31, 32)} organischer Verbindungen mit reduzierbaren sauerstoff-, stickstoff- oder halogenhaltigen funktionellen Gruppen mittels Lithiumalanat 1946 sind eine Anzahl komplexer Hydride hinsichtlich dieser Eigenschaft untersucht worden. Sie können in eine empirische Reihe (9) nach zunehmendem Reduktionsvermögen



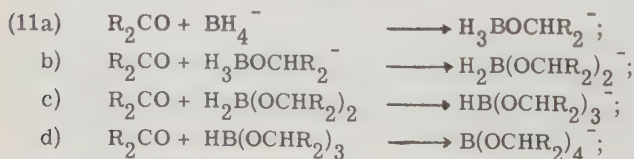
eingearbeitet werden. Dieser Reihe der komplexen Hydride mit verschiedenen großen Reduktionsvermögen ist eine ebenfalls empirische Reihe (10) verschieden leicht reduzierbarer Substrate gegenüberzustellen. Die



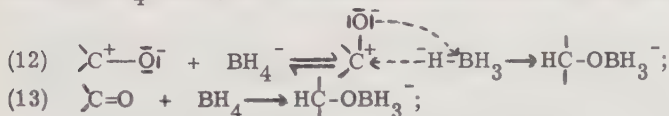
hier nur skizzierten Möglichkeiten der Hydrierung organischer Verbindungen mit Hilfe komplexer Hydride sind in einer Vielzahl von Arbeiten untersucht worden, deren wesentliche Ergebnisse in mehreren Wieder-
gaben in zusammengefaßter Form vorliegen^{22, 33 - 38)}.

Über die Benutzung von Natriumboratanat zu solchen Hydrierungen ist 1949 erstmals berichtet worden³⁹⁾. Wie seine Stellung am Anfang der Reihe (9) zeigt, wirkt es (weil es symmetrischen Bau besitzt) als schwächeres Reduktionsmittel als alle übrigen Aldehyd- und Ketogruppen, daneben einige andere leichter reduzierbare Gruppen, greift aber die anderen in Reihe (10) aufgeführten, gegenüber Reduktion stabileren Gruppen³⁴⁾ nicht an und ermöglicht so selektive Hydrierungen. - So ist z. B. Brenztraubensäure selektiv zu Milchsäure reduzierbar⁴⁰⁾. -

Die Reaktion von Natriumboratanat mit Aldehyden oder Ketonen in i-Propanol⁴¹⁾, bei der ein NaBH_4 mit vier Substratmolekülen gemäß Gleichung (11a - d) reagiert, ist 2. Ordnung. Die Reaktion gemäß Gleichung



(11a) verläuft wahrscheinlich wegen der notwendigen Überwindung der heteropolaren Energieschwelle am langsamsten und bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit. Es ist offen, ob der Schritt gemäß Gleichung (11a) ein Assoziationsgleichgewicht gemäß Gleichung (12) ist, aus dem sich die assoziierte Komponente durch Hydridwanderung stabilisiert, oder ob BH_4^- und $\text{C}=\text{O}$ direkt reagieren gemäß Gleichung (13).



Oft, vor allem bei aliphatischen Verbindungen, entstehen bei Reduktionen mit Natriumborarat stabile Borsäureester des Reduktionsproduktes, die meist Verseifungsversuchen widerstehen. In solchen Fällen wird durch 2 - 24 stündiges Stehen oder Kochen in absolutem Methanol mit einem Tropfen konzentrierter HCl das reine Produkt durch Umesterung freigesetzt unter Bildung von $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (Kp. 65,5°).

Borante anderer Metalle (mit anderer Reduktionswirkung) sind bisher durch doppelte Umsetzung von Natriumborarat und einem entsprechenden Metallsalz nicht allgemein zugänglich, sondern werden vorwiegend aus den entsprechenden Metallalkylen⁴²⁾, besser -alkoxylen⁴³⁾ mit Diboran gewonnen. Doppelte Umsetzung gemäß oder analog Gleichung (14) wurde mit gutem Erfolg nur mit LiCl, besser mit LiJ oder LiBr,



und mit CaBr_2 und CaJ_2 zur Herstellung von Reduktionslösungen angewandt⁴⁴⁻⁴⁹⁾. Auch CaCl_2 und Mg-, Sr- und Ba-Halogenide sollen verwendet worden sein^{47, 49-53)}.

In Gegenwart von AlCl_3 und GaCl_3 ist die Reduktionskraft von Natriumborarat erhöht^{56, 57, 59)}, wofür - allerdings nicht von den Urhebern - die intermediäre Bildung von Diboran als Ursache angenommen³⁷⁾ wird. Das intermediäre Auftreten von aktivem BH_3 ⁵⁸⁾ wird bezweifelt²³⁾ und die intermediäre Anlagerung von Lewis-Säuren (AlCl_3) an elektronegative Gruppen des Substrats^{34, 59)} zunächst nicht mehr diskutiert.

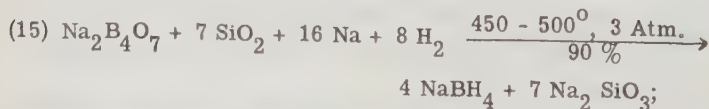
Außerdem ist Natriumborant eine Lager- und Ausgangsverbindung für das immer größeres Interesse gewinnende Diboran. Diboran kann daraus im Labormaßstab ⁶⁰⁾ in Form von B_2H_6 -haltigen Lösungen mit HCl , Benzoylchlorid, BF_3 -Ätherat oder $AlCl_3$ und technisch durch Elektrolyse ¹⁸⁾ in Dimethylformamid oder durch Behandlung mit z. B. $FeCl_3$ ⁶¹⁾, BF_3 ^{62, 63)} oder HCl ⁶²⁾ dargestellt werden.

Diboran wird benutzt zur Hydroborierung ⁶⁴⁾ von Olefinen in Äthern, meist im anti-Markownikow-Sinne ⁶⁹⁾, zu Bortrialkylen, die entweder mit Propionsäure zu Alkanen gespalten ⁶⁵⁾ werden können oder mit alkalischer 30 %iger H_2O_2 -Lösung zu Alkoholen ⁶⁶⁾ oxydiert und gespalten werden können. Außerdem dient es zur Reduktion ^{67, 68)} von Aldehyden, Ketonen und aromatischen Nitrilen und Carbonsäuren, nicht aber Estern.

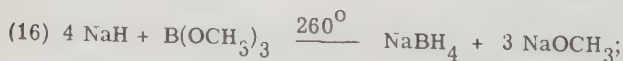
4. Technische Synthesen von Natriumborant

Die Produktion von Natriumborant geschieht zur Zeit nach Verfahren, deren Anfangsgründe 1945 patentiert ⁷⁰⁾, aber erst 1953 publiziert ⁷¹⁾ worden sind.

Bayer AG. hat ein Verfahren entwickelt ^{23, 72 - 75)}, nach dem trockener Borax oder erdalkalimetallhaltige Bor-Mineralien mit SiO_2 zu Borosilikaten verschmolzen und mit Na unter H_2 -Druck gemäß oder analog Gleichung (15) zu $NaBH_4$ umgesetzt werden, das mit flüssigem NH_3 extrahiert wird.



Ein weiteres, jedoch teureres Verfahren wird in USA angewandt, bei dem NaH und $B(OCH_3)_3$ in Mineralöl gemäß Gleichung (16) umgesetzt werden ⁷⁶⁾.



C) Theoretischer Teil

I. Aufgabenstellung

Die Steigerung der Reduktionskraft von Natriumboratan ist wünschenswert.

Dieser Effekt ist bisher erzielt worden durch Austausch des Na^+ gegen andere Kationen ^{44 - 53)} (vgl. auch S. 19; z. B. reduzieren Lithiumboranat oder Calciumboranat auch Ester), durch Ersatz von Hydridwasserstoffatomen durch Alkoxygruppen (z. B. reduziert $\text{NaHB}(\text{OCH}_3)_3$ ^{78, 101)} in Äther auch Säureanhydride, Ester und Nitrile, sowie Nitrogruppen bei $>140^\circ$) und durch Zusatz von AlCl_3 ^{56, 57, 59)} und GaCl_3 ^{57, 59)} zu Natriumboratan-Lösungen in Diglyme oder Tetrahydrofuran. Dieser Effekt ist auch bei Zusatz von CuCl ⁵⁹⁾, TiCl_4 und SnCl_4 ⁵⁷⁾ beobachtet worden. Die Gegenwart von Hg und Hg-Verbindungen wirkt ebenfalls aktivierend ⁸⁰⁾.

Außerdem ist beschrieben worden, daß (Zitat) ²³⁾ "bei Reduktion organischer Verbindungen ... mit Natriumboratan in wäßriger Lösung ... die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Katalysatoren erheblich gesteigert werden (kann)". Es sollen sich (Zitat) ²³⁾ "Metallsole (eigenen), beispielsweise von Sn, As, Ni oder Pt, komplexe Verbindungen von Cu-, Co-, Ni-, Cr- oder Mo-Salzen mit Glykol, Äthanolamin, Äthylendiamin bzw. Diketonen und anorganische oder organische Verbindungen, die Bestandteil eines Redoxsystems sind, das bei einem p_{H} zwischen 8 und 15 ein Redoxpotential von -1,5 bis 0 V besitzt" ⁷⁹⁾.

Außer mehreren Methoden des Kationen- und des Hydridionenaustausches wurden bisher nur Reduktionen in Gegenwart von AlCl_3 und GaCl_3 eingehender untersucht. Ihre Mechanismen sind ungeklärt.

Wir stellen uns die Aufgabe,

- a) ein gasvolumetrisches Analysenverfahren zu entwickeln, das gestattet, die Reduktion eines Substrats mit Natriumboratan in Gegenwart von Metallen oder Metallverbindungen durch schnelle Messung des Hydridverbrauchs zu untersuchen;

- b) mit Hilfe dieses Analysenverfahrens Reduktionen eines durch Natriumborant allein nicht reduzierbaren Substrats in Gegenwart von Metallen oder Metallverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen festzustellen;
- c) die Mechanismen von Aktivierungserscheinungen zu verfolgen;
- d) und mit einem solchen Zusatz präparative Versuche durchzuführen.

II. Die Messung des Hydridverbrauchs in Reaktionslösungen

1. Anforderungen an die Analysenmethode

Das zu entwickelnde Verfahren soll zur Ermittlung des Hydridgehaltes von reinem oder in Reaktionslösungen gelöstem Natriumborant allgemein anwendbar sein und durch die Gegenwart von anderen Substanzen möglichst wenig gestört werden. Es soll auch die Messung des Verlustes an gasförmigem Wasserstoff während der Reaktion zulassen.

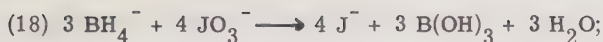
2. Diskussion bekannter Analysenmethoden

Die Bestimmung des Hydridgehaltes von Natriumborant ist nach einigen volumetrischen und gasanalytischen Verfahren möglich.

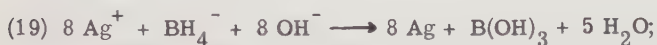
Direkttitration kann erfolgen bei p_H 9, 6 - 10, 3 (Carbonatpuffer) mit einer nach Kolthoff und Stenger stabilisierten ⁸¹⁾NaOCl-Lösung in Gegenwart von Bordeaux-Rot als Indikator nach Gleichung (17) ⁸²⁾. Diese Methode liefert jedoch, wahrscheinlich wegen unkontrollierten Entweichens von Wasserstoff, zu niedrige Werte.



Recht genaue Ergebnisse dagegen werden bei jodometrischer Titration ⁸³⁾ erhalten. Zu einer alkalischen BH_4^- -Lösung unbekannter Konzentration wird eine gemessene Menge überschüssiger KJO_3 -Lösung gegossen, wobei die in Gleichung (18) formulierte Reaktion abläuft, und nach kurzem Schütteln KJ und H_2SO_4 zugesetzt und mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ der JO_3^- -Überschuß zurücktitriert. An Stelle von KJO_3 ist auch CaCl_2O angewandt worden ²⁰⁾.



Ein sehr genaues argentometrisches Verfahren⁸⁴⁾ beruht auf der spontanen stöchiometrischen Fällung von Silber aus Ag^+ -Lösungen durch BH_4^- in Gegenwart von Äthylendiamin gemäß Gleichung (19). Die Ag^+ -Lösung wird im Überschuß angewandt und nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Silbers der Rest der Silberionen nach Volhard⁸⁵⁾ mit NH_4SCN zurücktitriert.



Gasanalytische Bestimmungen benutzen die leichte Hydrolysierbarkeit von Natriumborarat gemäß den Gleichungen (6) bis (8). Krynitsky, Johnson und Carhart haben eine barometrische Bestimmungsmethode entwickelt⁸⁶⁾, nach der in einer Apparatur bestehend aus verschließbarem Tropftrichter mit Druckausgleichsbügel, Zersetzungskolben und Manometer bei Volumen- und Temperaturkonstanz nach der Zersetzung des Hydrids der Druckanstieg gemessen und daraus der Hydridgehalt errechnet wird.

Andere Autoren^{28, 39, 77, 87, 88)} bestimmten Hydridgehalte durch Volumenmessung des freigesetzten Wasserstoffs bei Druck- und Temperaturkonstanz.

Für unsere Zwecke eignet sich diese gasvolumetrische Methode ganz besonders, weil die Säurezersetzung des Boranats in wäßrigem Medium ohne große Nebenreaktionen verläuft. Dagegen können wir bei der Anwendung der obengenannten volumetrischen Methoden Reaktionen der in unseren Lösungen vorhandenen anderen organischen und anorganischen Verbindungen mit den zur Analyse verwendeten Oxydationsmitteln oder einen möglichen Katalyse-Effekt des Silbers nicht ohne weiteres ausschließen. Zudem erlauben die schnelle Zersetzungsreaktion und die leichte Meßbarkeit des freigesetzten Wasserstoffvolumens eine schnelle Analyse.

Banus und Vetrano haben für die gasvolumetrische Bestimmung eine Ganzglas-Apparatur⁸⁷⁾, bestehend aus Tropftrichter mit Druckausgleichsbügel, Zersetzungskolben und Azotometer beschrieben. Wir geben jedoch der beweglicheren Zerewitinoff-Apparatur⁸⁹⁾, zumal die

sich in unserem Labor bereits für Hydridwasserstoffüberschlagsbestimmungen bewährt hat, den Vorzug. Zugleich bietet diese Methode noch den Vorteil, daß sich gegebenenfalls Hydridverluste durch Entweichen von Wasserstoff während der Reaktion bei entsprechenden apparativen Vorkehrungen in das Meßergebnis einbeziehen lassen.

3. Beschreibung und Überprüfung der Natriumboratan-Bestimmung in der Zerewitinoff-Apparatur

Grundlage ist die Zersetzung von Natriumboratan durch wäßrige Säuren. In den kurzen Schenkel des Zerewitinoff-Kölbchens wird das Substrat, in den langen Schenkel überschüssige Zersetzungssäure eingefüllt, die beiden Komponenten bei geschlossener Zerewitinoff-Apparatur durch entsprechendes Drehen des Kölbchens vereinigt und das Volumen des entwickelten Wasserstoffs in einer Bunte-Bürette (mit gesättigter wäßriger NaCl-Lösung als Sperrflüssigkeit) gemessen. Zur Wahrung der notwendigen Temperaturkonstanz und Ableitung der Hydrolysenwärme wird das Kölbchen vor der Vereinigung der beiden Komponenten in ein auf Raumtemperatur stehendes Wasserbad gehängt, das groß genug ist, um die auftretende Reaktionswärme ohne Temperaturänderung aufnehmen zu können. Die Vereinigung der beiden Komponenten wird langsam vollzogen.

Die Genauigkeit der Analysenergebnisse wird durch Ausmerzung von systematischen Fehlern gesteigert. Durch Verwendung von einwandfreien Vakuumschläuchen für die Schlauchverbindungen der Apparatur konnte der Gasverlust durch Diffusion auf 0,19 bis $0,2 \text{ cm}^3/\text{h}$ verringert werden, so daß er sich auf den Meßwert nicht mehr auswirkte.

Lytle, Jensen und Struck fanden⁸³⁾, daß die gasanalytische Hydridbestimmung gegenüber der jodometrischen durchweg zu niedrige Werte liefert. Anfänglich stellten auch wir um 2 % zu niedrige Analysenwerte fest. Dieser Fehler konnte jedoch weitgehend beseitigt werden durch Modifizierung der Zersetzungssäure. Wir stellten eine 15 %ige H_2SO_4 her, die nach Pecsok Natriumboratan optimal zersetzt. - Dagegen hält HCl möglicherweise durch Bildung von Chlorborwasserstoffsäuren etwas chemisch gebundenen Hydridwasserstoff in der Lösung zurück. - Wir

sättigten sie mit NaCl, setzten 238 mg/l $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu, kochten sie luftfrei und bewahrten sie unter N_2 auf. Aus dem Co^{++} wird mit Natriumborant CoB·Co gebildet, das zersetzungskatalytisch wirkt⁹⁰⁾ und somit die Wasserstoffabscheidung fördert. Die durch diese Reduktion der Analyse entzogene Hydridmenge ist sehr klein gegen die Analysenmenge und stört das Ergebnis nicht.

Vor Beginn der Analyse setzten wir der jeweils verwendeten Menge an Zersetzungssäure noch ca. 20 mg/cm³ festes NaCl zu. Unter diesen Voraussetzungen zeigte unser Verfahren gute Übereinstimmung mit argentometrischen Bestimmungen.

Aus dem durch Differenzmessung erhaltenen Wasserstoffvolumen (Δv_1) errechnet sich das Gewicht (m) des NaBH_4 durch Multiplikation der Molzahl (n_{NaBH_4}) mit dem Molekulargewicht ($M_{\text{NaBH}_4} = 37,849$):

$$(20) \quad m = n \cdot M; \quad (21) \quad n = \frac{v_o}{4 \cdot V_o}; \quad (22) \quad v_o = \frac{\Delta v_1 \cdot p_1}{T_1} \cdot \frac{T_o}{p_o};$$

(p_1 = Barometerdruck minus Wasserdampfpartialdruck)

$$(23) \quad m = \frac{\Delta v_1 \cdot p_1}{T_1} \cdot \frac{T_o}{p_o} \cdot \frac{37,849}{4 \cdot V_o};$$

$$(24) \quad \frac{T_o}{p_o} \cdot \frac{37,849}{4 \cdot V_o} = \frac{273,16 \cdot 37,849}{760 \cdot 4 \cdot 22414} = 1,5174 \cdot 10^{-4};$$

$$(25) \quad m = \frac{\Delta v_1 \cdot p_1}{T_1} \cdot 1,5174 \cdot 10^{-4} \quad [\text{g}]$$

Die Errechnung des Prozentgehaltes (y) an NaBH_4 in z. B. Handelsprodukten geschieht über den Molenbruch (x_{NaBH_4}):

$$(26) \quad y = x \cdot 100; \quad (27) \quad x = \frac{n_{\text{NaBH}_4}}{n_E}; \quad (28) \quad n_E = \frac{E}{M_{\text{NaBH}_4}};$$

(E = Einwaage)

Durch Einsetzen der Gleichungen (21), (22) und (28) in die Gleichung (27) erhalten wir Gleichung (29)

$$(29) x = \frac{\Delta v_1 p_1}{T_1} \cdot \frac{T_o}{p_o} \cdot \frac{37,849}{4 \cdot V_o \cdot E};$$

und nach Einsetzen von Gleichung (24) in die Gleichung (29) Gleichung (30).

$$(30) x = \frac{\Delta v_1 \cdot p_1}{E \cdot T_1} \cdot 1,5174 \cdot 10^{-4};$$

Demnach beschreibt Gleichung (31) Prozentgehalte an NaBH_4 .

$$(31) y = \frac{\Delta v_1 \cdot p_1}{E \cdot T_1} \cdot 1,5174 \cdot 10^{-2} [\%]$$

Der Hydridverbrauch einer Reaktion von NaBH_4 mit einem Substrat errechnet sich aus der Differenz der Einwaage an Natriumborant vor der Reaktion und dem gesamten NaBH_4 -Gehalt der Reaktionslösung nach Beendigung der Reaktion und wird durch Gleichung (32) beschrieben.

$$(32) m = E - \frac{\Delta v_1 \cdot p_1}{T_1} \cdot 1,5174 \cdot 10^{-4} [\text{g}]$$

Die Eignung unserer Analysenmethode für die Ermittlung von Hydridgehalten in Reaktionslösungen zeigt Tabelle XXII, in der wir den mit unserer Methode gemessenen Hydridverbrauch einiger Reaktionen von Natriumborant mit organischen Verbindungen wiedergegeben haben.

4. Beschreibung und Überprüfung des Verfahrens zur Messung von Wasserstoff-Verlusten während der Reduktionsreaktion

Entweicht während der Reduktionsreaktion Wasserstoff, so genügt Gleichung (32) allein nicht zur Ermittlung der für die Reduktion verbrauchten Hydridmenge, sondern würde ein um den Verlust an Wasserstoff zu großes und damit für die Beurteilung der stattgefundenen Reduktion evtl. unbrauchbares Ergebnis liefern. Das Volumen des während der Reduktion entweichenden Wasserstoffs ist deshalb zu messen und die aus diesem Meßergebnis nach Gleichung (25) errechnete Menge an NaBH_4 , das der Reduktion verlorengegangen ist, vom Ergebnis der Gleichung (32) zu subtrahieren.

Wir haben deshalb unsere analytischen Reduktionsreaktionen in einer nach dem Zerewitinoff-Prinzip angeordneten Apparatur (vgl. Abb. 1, S. 28) durchgeführt. Diese gasdichte Apparatur besteht aus einem Rundkolben (50 cm^3) als Reaktionsraum, an dem zwei Hängeskölbchen (5 cm^3) über Schliffe seitlich so angebracht sind, daß ihr Inhalt beim Drehen nach oben restlos in den Reaktionsraum abfließt, und der über einen Kugelkühler und ein mit Silicagel gefülltes Trockenrohr mit möglichst kurzen, dichten Vakuumschläuchen an eine Bunte-Bürette angeschlossen ist. Zwischen Trockenrohr und Bürette liegen Anschlüsse für Vakuum und Stickstoff, um nötigenfalls durch Auspumpen der Luft und Einleiten von Stickstoff eine Schutzgasatmosphäre erzeugen zu können. Rührung erfolgt durch einen Magnetrührer mit Heizplatte; Temperaturregulierung mit Hilfe entsprechender Bäder (Eis-, Wasser- oder Ölbad) um den Reaktionsraum, gegebenenfalls in Kombination mit einem Thermostaten.

Der Volumenverlust der Apparatur durch Wasserstoff-Diffusion betrug $0,36 - 0,40\text{ cm}^3/\text{h}$ und beeinträchtigt daher die aus den gemessenen Wasserstoff-Volumina gewonnenen Aussagen nicht.

Die Eignung dieser Apparatur für die Messung von Wasserstoff-Entwicklung während Reduktionsreaktionen zeigt Tabelle XXV, in der wir den mit unserer Analysenmethode gemessenen Hydridverbrauch einiger Reaktionen von Natriumborarat mit organischen Verbindungen unter Berücksichtigung des Volumens des während der Reaktionen entwichenen Wasserstoffs wiedergegeben haben.

III. Analytische Versuchsergebnisse

1. Vorkritik der gasanalytischen Versuche

Auf gasanalytischem Wege suchten wir Metalle und Metallverbindungen, die die Reduktion organischer Substrate mit Natriumborarat aktivieren.

Als Substrate benutzten wir p-Chlorbenzoesäureäthylester und Benzoni-tril, die beide von Natriumborarat allein nicht reduziert werden. Alle Versuche wurden unter Stickstoff durchgeführt, um mögliche Einflüsse von Luftsauerstoff auszuschließen. Die Auswahl der Lösungsmittel,

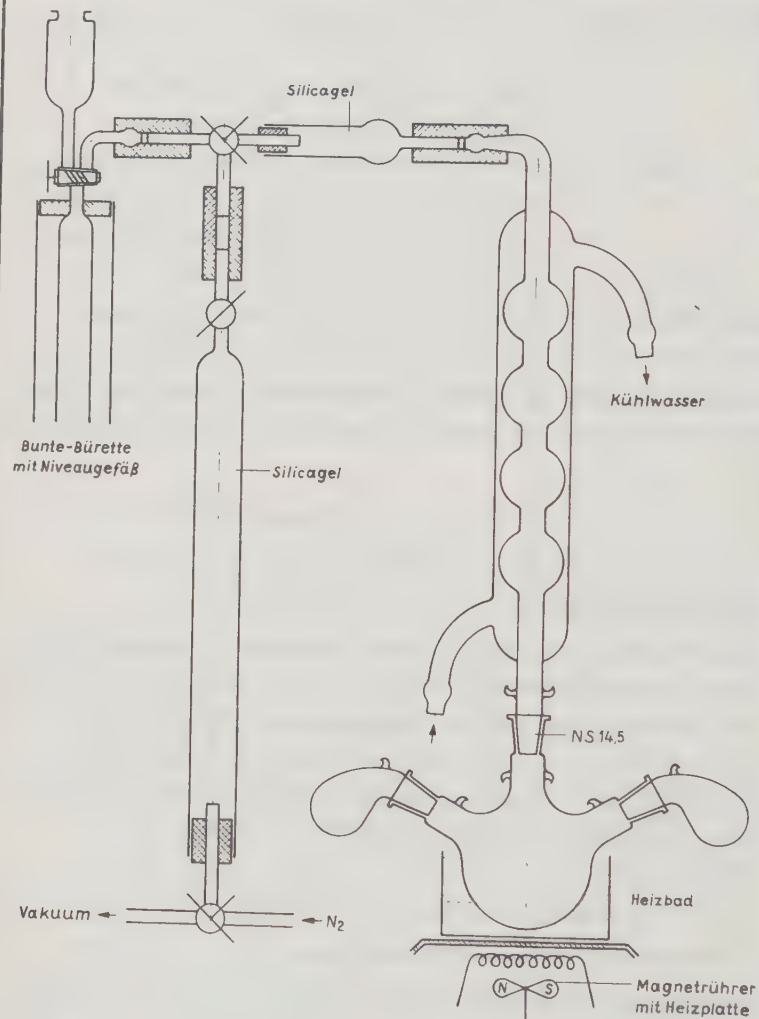


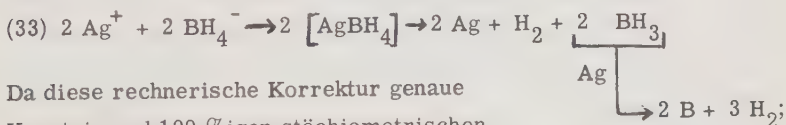
Abb.1 Apparatur zur Messung von H_2 -Verlusten während Reduktionsreaktionen mit $NaBH_4$

Maßstab 1:4

Reaktionstemperaturen und Konzentrationen richtete sich zum Teil nach den Eigenschaften von Natriumborant, der Substrate und der Zusätze.

Wir gingen bei der Auswahl der Zusätze von der Gruppeneinteilung des Periodensystems aus, weil bisher noch keine Regeln experimentell bestätigt sind, die Aussagen darüber machen, ob die Gegenwart einer bestimmten Stoffgruppe Aktivierung erwarten läßt oder nicht.

Unsere Untersuchungsmethode gibt stets den gesamten Hydridverbrauch - organischer und anorganischer Reaktionen - in der Reaktionslösung an. Traten nun hydridverbrauchende anorganische Reaktionen auf, z. B. Wertigkeitsänderung und Zersetzungskatalyse beim Ag^+ gemäß Gleichung (33) ⁹³⁾, so war das Ergebnis zu korrigieren durch Verdoppelung eines der Einwaage des Zusatzes und dessen anorganischer Reaktion äquivalenten Wasserstoff-Volumens im Meßwert der Verluste an gasförmigem Wasserstoff.



Da diese rechnerische Korrektur genaue Kenntnis und 100 %igen stöchiometrischen Ablauf der anorganischen Reaktionen voraussetzt, können wir aus einem Teil unserer Versuche nur qualitative Aussagen entnehmen. Austritt von B_2H_6 aus unseren Lösungen war nicht zu befürchten, weil es im Falle seiner Bildung vom überschüssigen Natriumborant unter unseren Bedingungen zu NaB_2H_7 gebunden wird ¹⁰⁶⁾.

Da wir zudem nicht annehmen können, daß unsere Versuchsbedingungen stets optimal waren, beschränken wir uns bei der Wiedergabe der gasanalytischen Versuchsergebnisse auf qualitative Angaben. In den folgenden Tabellen bedeutet +++ Hydridverbrauch in der Größenordnung zwischen 75 und 100 % bezogen auf das organische Substrat, ++ 50 - 75 %, + 20 - 50 %, - weniger als 20 %. Bei unsicheren Ergebnissen wegen Unkenntnis der anorganischen Begleitreaktionen mit Hydridverbrauch stehen die Zeichen in Klammern.

In den Tabellen II - XII sind unsere positiv verlaufenen und eine Auswahl negativer Versuche aufgeführt. Die Rubrik "Beobachtungen" ent-

hält Angaben über sichtbare Reaktionsmerkmale und - soweit vorhanden - Literaturangaben zu mutmaßlichen anorganischen Begleitreaktionen der Zusätze und über Verwendung der Zusätze in Kombination mit Boranaten in der organischen Chemie; die Rubrik " H_2 -Verlust" den ungefähren prozentualen Gesamtverlust an Natriumboratanat durch Wasserstoff-Entwicklung während der Reaktionen infolge anorganischer Begleitreaktionen (z. B. Solvolyse, Wertigkeitsänderungen und Zersetzungskatalysen) bezogen auf die eingewogene Gesamtmenge an Natriumboratanat.

2. Gasanalytische Untersuchung von nach den Gruppen des Periodensystems geordneten Zusätzen

2.1) Gruppen Ib und IIb:

Cu, Hg und Verbindungen von Cu, Ag, Hg, Zn und Cd wurden untersucht. 2-stündige Versuche zur Reduktion von p-Chlorbenzoesäureäthylester bei 60° bzw. von Benzonitril bei 75° in trockenem Diglyme mit äquimolaren Mengen Natriumboratanat in Gegenwart von jeweils 10 Mol-% an Zusatz lieferten die in Tabelle II bzw. in Tabelle III aufgeführten Ergebnisse.

Von den in den Tabellen II und III genannten Zusätzen zeigten nur Hg und die Hg-Verbindungen in absolutem, besser in wäßrigem 70 %igem Äthanol Hydridverbrauch für p-Chlorbenzoesäureäthylester zwischen 20 und 60 % (vgl. auch andere Ergebnisse ⁸⁰).

Tabelle II

Versuch Nr.	Zusatz	Hydrid- verbrauch	Beobachtungen	H ₂ -Verlust %
14	Cu-Pulver	-	Cu bläht sich auf (CuH?)	-
15	CuO	-	braune Suspension	3
16	CuCl	-	weiße → schwarze Suspens., vgl. 54, 94)	10
17	CuCl ₂	-	schwarzbraune → rotbraune Sus- pens., vgl. 1, 90, 95, 101, 103)	20
18	Cu-Phthalocyanin	-	Zusatz unlöslich	-
19	ZnCl ₂	-	weiße Suspens., vgl. 17, 96 - 99, 102)	-
20	CdO	-	schwachbraune Suspension	-
21	CdCl ₂	-	graue Suspens., vgl. 17, 94)	10 - 20
22	AgCl	-	braune → schwarzgrüne Suspens. vgl. 93, 101)	10
23	Hg	+	grauweiße Suspens. 80)	-
24	HgO	+	" "	5
25	(HgCl) ₂	+	grauweiße Suspens. 1, 101, 104, 105)	10
26	HgCl ₂	+	" " , Hg und Hg ⁺ 80)	10 - 20
27	Mercuroxan	-	weißtrübe Lsg., vgl.	-

Tabelle III

Versuch Nr.	Zusatz	Hydrid- verbrauch	Beobachtungen ⁺⁾	H ₂ -Verlust %
28	Cu-Pulver	-		-
29	CuCl	+	vgl. 54), beim Ansäuern gelber Nd.	5 - 10
30	CuCl ₂	+	braune Suspens., " " "	10 - 20
31	ZnCl ₂	++	gelbe Suspens.	5
32	CdCl ₂	+	graue → schwarze Suspens.	15
33	AgCl	-	schwarze Suspens.	10
34	HgCl ₂	+	schwarze Suspens.	10
35	Mercuroxan	-		-

⁺⁾ nicht beschrieben, soweit sie mit den Beobachtungen der entsprechenden Versuche in vorstehender Tabelle übereinstimmen.

Versuche vor allem mit ZnCl_2 in Dimethylformamid blieben ohne Erfolg. ZnCl_2 reagierte in Äthanol sehr heftig mit Natriumboratanat unter Wasserstoffausscheidung, jedoch ohne Reduktion zu vermitteln, zerstörte in Diglyme aber nicht. Wir vermuten daher, daß Brown und Rao die zerstörende Wirkung des ZnCl_2 in feuchten Lösungsmitteln beobachtet haben ⁵⁷⁾. Sie dürfte ihre Ursache in der Bildung von komplexen Säuren wie $[\text{ZnCl}_2\text{OR}]\text{H}$ haben.

2.2) Gruppen III:

Verbindungen des B, Al, Ga, In und U wurden untersucht. 2-stündige Versuche zur Reduktion von p-Chlorbenzoesäureäthylester bei 60° bzw. von Benzonitril bei 75° in trockenem Diglyme mit äquimolaren Mengen Natriumboratanat in Gegenwart von jeweils 10 Mol-% an Zusatz lieferten die in Tabelle IV bzw. in Tabelle V aufgeführten Ergebnisse.

Tabelle IV

Versuch Nr.	Zusatz	Hydrid- verbrauch	Beobachtungen	H ₂ -Verlust %
36	BF_3 -Ätherat	-	weiße Suspens., vgl. ¹⁰⁶⁾	-
37	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	-	trübe Lösung	-
38	$1/2 [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$	+++	trübe Lsg., $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)(\text{C}_2\text{H}_5)_3] ?$ ¹⁰⁷⁾	-
39	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$	+++	weiße Suspens., doppelte Um- setz. ¹⁰⁸⁾ ? Boranatoalanat ¹⁰⁹⁾ ?	-
40	$\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$	-	trübe Lsg.	-
41	$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	-	trübe Lsg.	-
42	$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	(+)	weiße → gelbliche Suspens.	(-)
43	InCl_3	-	weiße → graue Suspens. ^{109, 110)} , In	10
44	$\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	(-)	In-Nd.	(7,5)
45	UCl_4	+++	weißer Nd., braune Lsg. ¹¹¹⁾ , beim Ansäuern grüne U^{4+} -Lsg.	-

Tabelle V				
Versuch	Zusatz	Hydrid-	Beobachtungen ⁺)	H ₂ -Verlust
Nr.		verbrauch		
46	BF ₃ -Ätherat	-		-
47	1/2[Al(C ₂ H ₅) ₃] ₂	+++		-
48	Al(C ₂ H ₅)· (OC ₂ H ₅)Cl	+++		-
49	Ga(C ₂ H ₅) ₃	(+)		(-)
50	InCl ₃	+		10
51	In(C ₂ H ₅) ₃	-		7,5
52	UCl ₄	+++		-

⁺) vgl. Fußnote zu Tabelle III.

2.3) Gruppen IV:

Ge und Sn und Verbindungen des Ge, Sn, Pb, Ti und Zr wurden untersucht. 2-stündige Versuche zur Reduktion von p-Chlorbenzoesäure-äthylester bei 50⁰ bzw. von Benzonitril bei 75⁰ in trockenem Diglyme mit äquimolaren Mengen Natriumborant in Gegenwart von jeweils 10 Mol-% an Zusatz lieferten die in Tabelle VI bzw. in Tabelle VII aufgeführten Ergebnisse.

Tabelle VI

Versuch Nr.	Zusatz	Hydrid verbrauch	Beobachtungen	H ₂ -Verlust %
53	Ge	-		-
54	GeCl ₄	+	gelbe ((GeH ₂) _n ? → braune ((GeH) _n ?) Suspens., vgl. 105, 113)	-
55	Sn	-		-
56	SnCl ₂	(-)	braune → schwarze Suspens. 105)	(15)
57	SnCl ₄	++	gelbe → braune → schwarze Susp.	15
57a	SnCl ₄	++	wie Versuch 57, 10 Min. Rk.-Zeit	15
58	Sn(C ₂ H ₅) ₄	-	klare Lsg.	-
59	Sn(C ₄ H ₉) ₂	-	gelbe Lsg., schäumt (Na-Laurat ?)- dilaurat	-
60	PbCl ₂	-	schwarze Suspens., Pb ballt zusammen, vgl. 54, 55, 103, 113)	8
61	Pb(C ₂ H ₅) ₄	-		-
62	TiCl ₃	++	dunkelviolette Lsg.	-
63	TiCl ₄	+++	grüne → schwarze → violette Lsg. NaOH fällt blaues Ti(OH) ₃	3
64	Ti(i-OC ₃ H ₇) ₄	-	trübe Lsg. Vorsicht: Trübt Cornea irreparabel!	-
65	ZrCl ₄	+++	gelbe (Fe ?) → weiße Suspens. 115, 54)	-

Tabelle VII

Versuch Nr.	Zusatz	Hydrid- verbrauch	Beobachtungen ⁺⁾	H ₂ -Verlust %
66	GeCl ₄	+		-
67	SnCl ₂	-		8
68	SnCl ₄	+++		17
69	Sn(C ₄ H ₉) ₂	-		-
	dilaurat			
70	PbCl ₂	-		7
71	TiCl ₃	+++	schwarze Lsg. → braune Suspens.	4
72	TiCl ₄	+++	violette Lsg. → braune Suspens.	9
73	ZrCl ₄	++	rotbraune → violette → braune Suspens.	6

+) vgl. Fußnote zu Tabelle III.

Versuche in absolutem und teilweise in wäßrigem 70 %igem Äthanol unter Zusatz von SnCl_2 , $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{-dilaurat}$ (gelbe Suspension), PbCl_2 , $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ blieben erfolglos, ebenso in wäßrigem 70 %igem Äthanol mit 10 Mol-% Stannit (Na-alkalische Stannit-Lösung).

2.4) Gruppe Vb:

As, Sb und Bi und Verbindungen des P, As, Sb und Bi wurden untersucht. 8-stündige Versuche bei 140° zur Reduktion von p-Chlorbenzoesäureäthylester bzw. Benzonitril in trockenem Diglyme mit äquimolaren Mengen Natriumborant in Gegenwart von jeweils 10 Mol-% an Zusatz lieferten die in Tabelle VIII bzw. in Tabelle IX aufgeführten Ergebnisse.

Die Stabilität der Aryle und Alkyle von Metallen der Gruppe Vb gegenüber Protonen tragenden Lösungsmitteln erlaubte ihre Anwendung auch in Wasser oder Alkoholen. Versuche zur Reduktion von p-Chlorbenzoesäureäthylester in wäßrigem 70 %igem Äthanol (I) und in i-Propanol (II) in Gegenwart von 5 Mol-% As_2O_3 bzw. 10 Mol-% metallorganischer Verbindungen des P, As und Sb lieferten die in Tabelle X aufgeführten Ergebnisse; entsprechende Versuche in i-Propanol zur Reduktion von Benzonitril die in Tabelle XI aufgeführten Ergebnisse. Natriumborant und Substrat wurden im Molverhältnis 1 : 1 eingesetzt. Reaktionszeit und -temperatur wechselten wegen der oft sehr heftigen Wasserstoff-Entwicklung (in einigen Versuchs-Lösungen war schon nach 30 Minuten der gesamte Gehalt an Hydrid zerstört).

$\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ und $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}_2$ zeigten auch in Alkoholen keine Wirksamkeit. Ihre Inaktivität ist wahrscheinlich damit zu erklären, daß sie mit Natriumborant kaum Reaktionen eingehen ¹²¹⁾.

Dimethylformamid erwies sich bei einem Informationsversuch als nicht inert gegen Natriumborant in Gegenwart von As_2O_3 , sondern erlitt nach Reduktion des Zusatzes zu Metall teilweise Hydrogenolyse unter Hydridverbrauch. Daher haben wir mit diesem Lösungsmittel keine analytischen Versuche in Gegenwart von Zusätzen aus der Gruppe Vb unternommen.

Tabelle VIII

Versuch Nr.	Zusatz	Hydrid- verbrauch	Beobachtungen	H ₂ -Verlust %
74	As	++	braunes Sol, vgl. 1, 101, 105, 122)	2
75	1/2 As ₂ O ₃	++	" "	8
76	AsCl ₃	+	hellrotes → braunes Sol	9
77	H ₂ AsC ₆ H ₅	+	weißtrübe Lsg.	-
78	As(C ₆ H ₅) ₃	+	" "	-
79	As(i-C ₄ H ₉) ₃	+	" "	-
80	Sb	-		-
81	SbCl ₃	-	schwarze Suspens., Sb-Spiegel, 10 - 15 vgl. 1, 101, 105, 113, 122, 123)	
82	SbCl ₅	+	wie Versuch 81	15 - 20
83	Sb(C ₂ H ₅) ₄ J	-	weiße Suspens.	-
84	Sb(C ₂ H ₅) ₃	++	klare Lsg. → graue Suspens.	-
85	O=Sb(C ₂ H ₅) ₃	++	" "	5
86	Sb(C ₂ H ₅) ₃ Br ₂	-	klare Lsg. → weiße Suspens.	-
87	Bi	-		-
88	P(C ₆ H ₅) ₃	-	weiße Suspens.	-

Tabelle IX

Versuch Nr.	Zusatz	Hydrid- verbrauch	Beobachtungen ⁺⁾	H ₂ -Verlust %
89	As	+		-
90	1/2 As ₂ O ₃	+		8, 5
91	AsCl ₃	+	rotes → rotbraunes → braunes Sol	10
92	H ₂ AsC ₆ H ₅	-		-
93	As(C ₆ H ₅) ₃	-		-
94	As(i-C ₄ H ₉) ₃	-		-
95	Sb	-		-
96	ScCl ₅	++		15 - 20
97	Sb(C ₂ H ₅) ₃	+		-
98	O=Sb(C ₂ H ₅) ₃	+		5
99	BiCl ₃	+	sofort schwarze Suspens. ¹²²⁾	10
100	P(C ₆ H ₅) ₃	-		-

⁺⁾ vgl. Fußnote zu Tabelle III.

Tabelle X

Versuch	Zusatz	Hydrid- verbrauch	Beobachtungen	Reaktions- zeit	temp. h °C	Lsgm.	H ₂ -Verlust %
Nr.							
101	1/2 As ₂ O ₃	+	braunes Sol	1	50	I	80
102	"	+	" "	4	70	II	30
103	H ₂ AsC ₆ H ₅	++	klare Lsg.	0,5	40	I	73
104	"	+	" "	4	70	II	25
105	As(C ₆ H ₅) ₃	++	" "	0,5	30	I	70
106	"	+	" "	4	70	II	25
107	O=Sb(C ₂ H ₅) ₃	++	" "	0,5	50	I	75
108	"	+	" "	4	70	II	22
109	P(C ₆ H ₅) ₃	-	weißstrübe Lsg.	2	50	I	100

Tabelle XI

Versuch	Zusatz	Hydrid- verbrauch	Beobachtungen	Reaktions- zeit	temp. h °C	Lsgm.	H ₂ -Verlust %
Nr.							
110	1/2 As ₂ O ₃	+	braunes Sol	6	70	II	15
111	H ₂ AsC ₆ H ₅	+	klare Lsg.				10
112	As(C ₆ H ₅) ₃	+	" "				8
113	O=Sb(C ₂ H ₅) ₃	+	" "				12

2.5) Nebengruppen V, VI, VII und VIII:

Co, Ni, Pd und Pt und Chloride des V, Cr, Mn, Mo, W, Fe, Co und Ni wurden untersucht. 3-stündige Versuche zur Reduktion von Benzonnitril bei 75° in trockenem Diglyme mit äquimolaren Mengen Natriumborant in Gegenwart von jeweils 10 Mol-% an Zusatz lieferten die in Tabelle XII

aufgeführten Ergebnisse. In analogen Versuchen zur Reduktion von p-Chlorbenzoesäureäthylester zeigten nur MoCl_5 ⁵⁴⁾ und WCl_6 geringen Effekt (+), alle anderen in Tabelle XII genannten Zusätze versagten.

Tabelle XII

Versuch Nr.	Zusatz	Hydrid- verbrauch	Beobachtungen	H ₂ -Verlust %
114	Raney-Co	-		100
115	Raney-Ni	-	vgl. 90)	100
116	Pd auf Kohle	-	vgl. 90)	100
117	PtO ₂	-	vgl. 90)	100
118	1/2 V ₂ O ₅	-	schwarz; Red. zum Metall?	(100)
119	VCl ₃	++	violette Lsg. → rotbraune Suspens., vgl. 54)	6
120	CrCl ₂	++	graue → braune Suspens.	4
121	CrCl ₃	++	braune Suspens., vgl. 54)	5
122	MoCl ₅	(++)	schwarzbraune Suspens., vgl. 54)	(10)
123	WCl ₆	(++)	dunkelbraune Suspens.	(12)
124	MnCl ₂	++	rotbraune Suspens., vgl. 54, 124)	5
125	FeCl ₂	++	weiße → rote → violette Suspens., vgl. 1, 90, 125), mit Säuren roter Nd.	7
126	FeCl ₃	++	braune → violette Suspens., vgl. 54, 125)	8
127	CoCl ₂	++	gelbe Lsg. über schwarzer Sus- pens., vgl. 1, 54, 90, 101, 126)	10 - 20
128	NiCl ₂	+	schwarze Suspens., vgl. 1, 90, 101, 124)	28

Ähnlich V₂O₅ zeigten auch eine Reihe anderer Oxyde der hier untersuchten Metalle keinen Effekt. Versuche mit verschiedenen Chloriden in Dimethylformamid brachten keinen Erfolg.

3. Reduktionsprodukte der analytischen Versuche

Zur Verifizierung unserer gasanalytischen Versuche mit positiven Ergebnissen haben wir deren Reaktionslösungen aufgearbeitet. Als Produkt der betreffenden Versuche mit p-Chlorbenzoesäureäthylester stellten wir stets p-Chlorbenzylalkohol (F. 71 - 72⁰) fest (vgl. Tabelle XIII). Die Identität bestätigten unveränderte Mischschmelzpunkte mit authentischem Material. Isolierung von wechselnden, teilweise ungewöhnlich großen Mengen an p-Chlorbenzoesäure aus Versuchen mit Zusätzen an Elementen oder Verbindungen von Elementen aus Gruppe Vb in wäßrigem Äthanol zeigte, daß diese Zusätze eventuell auch Einfluß auf die Esterverseifung besitzen.

Tabelle XIII

Versuch	Zusatz	Ausbeute ⁺	Versuch	Zusatz	Ausbeute ⁺
Nr.		%	Nr.		%
10	AlCl ₃	90	75	As ₂ O ₃	53
11	GaCl ₃	71	76	AsCl ₃	-
38	Al(C ₂ H ₅) ₃	82	77	H ₂ AsC ₆ H ₅	42
39	Al(C ₂ H ₅) ₃	92	78	As(C ₆ H ₅) ₃	40
	(OC ₂ H ₅)Cl		79	As(i-C ₄ H ₉) ₃	31
45	UCl ₄	95	82	SbCl ₅	17
54	GeCl ₄	14	84	Sb(C ₂ H ₅) ₃	33
57	SnCl ₄	36	85	O=Sb(C ₂ H ₅) ₃	42
57a	SnCl ₄	34	101	As ₂ O ₃	27 (8)
62	TiCl ₃	32	103	H ₂ AsC ₆ H ₅	46 (20)
63	TiCl ₄	88	105	As(C ₆ H ₅) ₃	41 (14)
65	ZrCl ₄	72	107	O=Sb(C ₂ H ₅) ₃	40 (11)
74	As	48	109	P(C ₆ H ₅) ₃	- (76)

⁺) an p-Chlorbenzylalkohol und/oder (p-Chlorbenzoesäure).

Als Produkt entsprechender Versuche mit Benzonitril stellten wir stets Benzylamin (isoliert als Benzylaminhydrochlorid, F. 240⁰, identifiziert durch unveränderte Mischschmelzpunkte mit authentischem Material) fest (vgl. Tabelle XIV). In einigen Versuchen mit Zusätzen an Schwermetallchloriden, vor allem CoCl₂, fanden wir jedoch auch geringe Mengen bis Spuren an Benzaldehyd (isoliert als Benzaldehyd-2,4-

dinitrophenylhydrazon, F. 235⁰, identifiziert durch unveränderte Mischschmelzpunkte mit authentischem Material) als Begleitprodukt.

Tabelle XIV

Versuch	Zusatz	Ausbeute ⁺⁾	Versuch	Zusatz	Ausbeute ⁺⁾
Nr.		%	Nr.		%
12	AlCl ₃	67	91	AsCl ₃	22
13	GaCl ₃	78	96	SbCl ₅	38
29	CuCl	22	97	Sb(C ₂ H ₅) ₃	-
30	CuCl ₂	30	98	O=Sb(C ₂ H ₅) ₃	-
31	ZnCl ₂	47 ⁺⁺⁾	99	BiCl ₃	-
32	CdCl ₂	34	110	As ₂ O ₃	-
47	Al(C ₂ H ₅) ₃	46	113	O=Sb(C ₂ H ₅) ₃	-
48	Al(C ₂ H ₅) ₃ (OC ₂ H ₅)Cl	80	119	VCl ₃	26
52	UCl ₄	76	120	CrCl ₂	30 ⁺⁺⁾
66	GeCl ₄	35	121	CrCl ₃	28
68	SnCl ₄	58	122	MoCl ₅	24
71	TiCl ₃	36	123	WCl ₆	14
72	TiCl ₄	44	124	MnCl ₂	27
73	ZrCl ₄	24	125	FeCl ₂	25 ⁺⁺⁾
89	As	17	126	FeCl ₃	22
90	As ₂ O ₃	13	127	CoCl ₂	43 ⁺⁺⁾
			128	NiCl ₂	18

⁺⁾ an Benzylaminhydrochlorid.

⁺⁺⁾ Benzaldehyd in Spuren, nachgewiesen als Benzaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon.

Die hier aufgezeichneten Ausbeuten geben uns nur Auskunft darüber, daß verschiedene Zusätze bei den gewählten Bedingungen mehr oder weniger gut aktivierende Eigenschaften besitzen, und über die Art der Reduktionsprodukte. Es bleibt hingegen offen, ob unsere vorwiegend einheitlichen Reaktionsbedingungen optimal waren oder durch Variation Steigerung der Ausbeuten möglich ist (vgl. auch S. 29).

4. Diskussion der analytischen Versuchsergebnisse

Die Versuche in den Tabellen IV und V weisen auf die besonders aktivierenden Eigenschaften einiger Aluminium-Verbindungen hin. Interessant ist die spontane Fällung von NaCl im Falle des $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, obwohl AlCl_3 unter gleichen Bedingungen kein NaCl bildet^{56 - 59}. Dagegen fällt auf, daß $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und In-Verbindungen nur schwach wirken. Offenbar assoziieren sie mit Natriumboratanat entweder weniger leicht zum Boranato-Komplex oder die Boranato-Komplexe reduzieren nicht genügend stark. Mit GaCl_3 fällt spontan NaCl, wohl wegen der leichten Bildung des $\text{Ga}(\text{BH}_4)_3$ durch doppelte Umsetzung^{30, 110}. Vielleicht ist der Unterschied zwischen AlCl_3 und GaCl_3 in der Aktivierungsweise bei Verwendung als Zusatz für die Reduktion von Benzonitril mit Natriumboratanat⁵⁹ durch ihre unterschiedliche Reaktionsweise gegenüber Natriumboratanat zu begründen.

Im Falle des UCl_4 scheint sich als hydrierendes Agens $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ durch die braune Farbe¹¹¹ der Reaktionslösung zu verraten, was durch das Beibehalten der (grünen) Oxydationsstufe 4 des Urans in der abreagierten Lösung unterstützt wird. Fällung von NaCl in der Reaktionslösung ist höchst wahrscheinlich: Wir haben einen weißen Niederschlag isoliert, der viel Natrium enthielt (intensive gelbe Flammenfärbung), dessen Chlor-Gehalt jedoch unter dem von NaCl lag. Vermutlich ist es uns infolge der Bemühungen sekundäre Bildung von Kochsalz zu vermeiden nicht gelungen, den NaCl-Niederschlag völlig von Uran und Bor zu befreien. - $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ ist als ein "Reduktionsmittel wie Lithiumboranat" bekannt¹¹¹. Im Hinblick auf die häufig bevorzugt erfolgende Bildung von Boranatometallaten¹⁷ kann es sich in unseren Reaktionslösungen jedoch auch um Natriumboratanato-Uranate handeln.

Versuch 57a ergab, daß die Wirksamkeit des SnCl_4 bereits nach kürzester Zeit - vermutlich sobald die Reduktion des SnCl_4 zum Sn beendet war - versiegte. Daraus entnehmen wir, daß Sn-Sole nicht aktivieren (vgl. auch Versuch 55 mit Sn; vgl. dagegen^{23, 79}). Obwohl Nitrile von SnCl_2 reduziert werden¹¹⁶, wurde Benzonitril in unseren Versuchen mit SnCl_2 nicht angegriffen (vgl. Versuch 67) - vermutlich wegen der Alkalität des Mediums.

Die außerordentliche Aktivität des TiCl_4 gegenüber dem Ester führen wir auf die primäre Bildung von (grünem) $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ zurück, das als sehr aggressive Verbindung bekannt ist ¹¹⁴⁾. Die im Versuch 63 sekundär aufgetretene violette Farbe deuten wir als Titanat-Bildung nach dem Verbrauch des Substrates. Neben der grünen Farbe der Reaktionslösung spricht auch die Fällung von blauem $\text{Ti}(\text{OH})_3$ durch wäßrige NaOH aus der abreagierten Lösung für $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$. Auch die Wirksamkeit des ZrCl_4 gegenüber dem Ester führen wir auf Boranat-Bildung durch doppelte Umsetzung zurück, denn ZrCl_4 bildet mit NaBH_4 unschwer $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ ¹¹⁵⁾. Fällungen von NaCl haben wir bei TiCl_4 und bei ZrCl_4 festgestellt, jedoch mit der beim UCl_4 (S. 41) genannten Einschränkung. Die weniger eindrucksvolle Wirksamkeit des TiCl_3 mag mit der geringeren Löslichkeit des von uns benutzten grobkristallinen Produkts (von Firma Schuchardt, München) zusammenhängen. Offenbar geht Benzonitril mit TiCl_3 , TiCl_4 und ZrCl_4 oder deren Folgeprodukten in der Reaktionslösung Verbindungen ein, wie das Farbenspiel der Versuche 71 - 73 schließen läßt. Die Reduktion des Benzonnitrils in diesen Versuchen schien etwas weniger prompt zu verlaufen als in den entsprechenden Versuchen mit Ester.

Mäßige, aber deutliche Wirksamkeit verzeichneten wir insbesondere beim As, $\text{H}_2\text{AsC}_6\text{H}_5$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{O}=\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ vor allem in wäßrigem 70 %igem Äthanol. Allerdings wurde das Hydrid dabei in sehr kurzer Zeit zerstört. In Diglyme blieb das Hydrid zwar intakt, aber einen ähnlichen Hydridverbrauch wie in 70 %igem Äthanol erzielten wir nur unter Anwendung energischer Bedingungen. Mit i-Propanol war es ähnlich.

Im Gegensatz zu As erwies sich Sb als wirkungslos. Für die mit SbCl_5 und BiCl_3 beobachteten Effekte gilt wohl analog das für das SnCl_4 (S. 41) gesagte.

Entgegen anderen Ergebnissen ^{23, 79)} zerstörten freie Metalle aus der VIII. Nebengruppe Natriumborant, ohne Reduktion zu vermitteln (vgl. Versuche 114 - 117). Co, Ni und Pd, alle mit wäßriger 20 %iger NaOH gewaschen, enthielten Wasser und Äthanol adsorbiert, die beide sicher nicht ohne Einfluß auf den Reaktionsablauf waren.

Ein überraschendes Ergebnis, was wir auch bei Zusatz der Chloride von Cu, Zn und Cd (vgl. Versuche 29 - 32) erhielten, ist die (mäßige) Wirksamkeit der Chloride des V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni gegenüber dem Benzonitril und ihr Versagen gegenüber dem Ester. Wir deuten dies wie folgt: Die Chloride dieser Metalle bilden, sofern sie nicht zum Metall reduziert werden, mit überschüssigem gelöstem Natriumborant unter NaCl-Fällung Natriumborantometallate, die mit ihren großen, koordinativ gesättigten Anionen nicht mehr auf den Ester einwirken. Verdrängen nun Benzonitril oder entstandenes Amin Natriumborant aus diesen koordinativen Bindungen, so entstehen Boranate komplexer Schwermetallkationen mit erhöhtem Reduktionsvermögen (über erhöhte Reduktionskraft des Natriumborants in Gegenwart von Schwermetallkomplexen ist auch von anderen Autoren berichtet worden²³⁾). Andererseits schützen Komplexbildner leichter zum Metall reduzierbare Metallionen teilweise gegen Reduktion.

Die Assoziierung zu Borantometallaten scheint besonders häufig bevorzugt zu sein, wie wir umfangreichen Untersuchungen von H. Nöth entnehmen¹⁷⁾, u. a. auch unter Versuchsbedingungen wie sie in unseren Reaktionslösungen vorlagen. Solche Verbindungen sind bisher von Zn, Cd, Al, Ga, In, Ti, Mn, Fe und Ni bekannt. Am besten untersucht ist in dieser Hinsicht ZnCl_2 . Es bildet in Äthern z. B. $\text{Na}[\text{Zn}(\text{BH}_4)_3]$ und wahrscheinlich auch höher assoziierte Komplexe, in denen der Borantozinkat-Rest ausgeprägten Anionencharakter besitzt und nur schwach reduzierend wirkt. Dagegen sind die reduzierenden Eigenschaften von reinem Zinkborant bekannt⁹⁷⁾. In unserem Versuch 19 hätte der Ester reduziert werden müssen, wenn sich $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ in der Reaktionslösung gebildet hätte. Hinsichtlich der Neigung zur Komplexbildung ist das BH_4^- -Anion dem Br^- -Anion also nicht vergleichbar (vgl. auch S. 15).

Inzwischen haben B. C. S Rao und G. P. Thakar eine Arbeit über ein ähnliches Thema publiziert⁵⁴⁾. Sie ließen große Überschüsse an Natriumborant in Diglyme bei 25° und bei 75° auf Benzoesäureäthylester, Benzoesäure, γ -Butyrolacton, Benzonitril, Nitrobenzol, Azobenzol, Benzamid, -tert.-amid und Cyclohexen einwirken in Gegenwart von

dem Hydrid äquivalenten Mengen an CuCl , CoCl_2 , NiCl_2 , MnCl_2 , VCl_2 , PbCl_2 , $(\text{HgCl})_2$, ZnCl_2 , FeCl_3 , CrCl_3 , ZrCl_4 , MoCl_5 , TeCl_4 , LaCl_3 und ThCl_4 und beurteilten die Aktivierung allerdings nur an Hand des gemessenen Hydridverbrauchs. Obwohl wir für unsere Versuche dagegen Substrat, Hydrid und Katalysator im Molverhältnis 1:1:0,1 eingesetzt haben, zeigen die unsere Untersuchungen betreffenden Ergebnisse dieser Autoren hinsichtlich des Hydridverbrauchs im wesentlichen Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen. So fanden sie z. B. daß ZrCl_4 allgemeine Wirksamkeit besitzt. - TeCl_4 und ThCl_4 wirkten vor allem gegenüber Carboxylfunktionen und CuCl gegenüber Benzoesäure. -

IV. Versuche und Diskussion über den Mechanismus

1. Folgerungen aus den analytischen Versuchsergebnissen

Vergleich unserer analytischen Versuchsergebnisse unter Berücksichtigung der sichtbaren Reaktionsmerkmale und der Natur der Zusätze, sowie deren bekannten Reaktionen mit Natriumborant, führt zur Unterteilung der Zusätze hinsichtlich ihrer möglichen Wirkungsweise in vier Gruppen:

- (1) Metallchloride, die mit Natriumborant durch doppelte Umsetzung unter Ausscheidung von NaCl reduzierende Boranate bilden. - Wahrscheinlich reagieren GaCl_3 , UCl_4 , TiCl_4 und ZrCl_4 so. Ob $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ hierher gehört, ist offen.
- (2) Metallverbindungen, die mit Natriumborant vermutlich Natriumborantmetallate bilden, die Hydrierungen vermitteln. - In dieser Gruppe kommen wohl AlCl_3 , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ Sonderstellungen zu. Ob wir die besonders wirksamen Zusätze GaCl_3 , UCl_4 , TiCl_4 und ZrCl_4 hier einordnen müssen, ist offen.
- (3) Metalle und Verbindungen, die unter Einwirkung von Natriumborant Hydride oder Borane als Wasserstoff übertragende Verbindungen bilden können. - Dazu gehören vor allem As-Sole , $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{O}=\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.
- (4) Metallchloride, die in Gegenwart von Benzonitril unter Ausbildung

gefärbter Lösungen oder Suspensionen und NaCl-Ausscheidung Hydrierungen vermitteln. - Dazu gehören vor allem ZnCl_2 und CoCl_2 .

Bei Verwendung von chlorhaltigen Zusätzen fällt normalerweise stets NaCl aus. - AlCl_3 ist eine Ausnahme. - Fällung von NaCl tritt ein sowohl bei reiner doppelter Umsetzung, als auch bei doppelter Umsetzung mit Assoziierung des Umsetzungsproduktes an Natriumborant oder mit anderen Folgereaktionen, als auch bei der Reduktion des Zusatzes zu niedrigeren Wertigkeitsstufen oder zum Metall. Sie ist deshalb nur dann ein schlüssiger Beweis für das Vorliegen einer bestimmten Reaktionsweise, wenn in der Reaktionslösung mit Sicherheit nur eine spezifische Reaktion unter NaCl-Abscheidung ablaufen kann und alle anderen Möglichkeiten der NaCl-Bildung ausgeschlossen sind. Diese Bedingung ist bei der Mehrzahl der Zusätze nicht erfüllt.

2. Aluminiumchlorid als Zusatz

Die Reaktivitäten von Natriumborant und Aluminiumchlorid ließen nicht vermuten, daß diese beiden Stoffe in gemeinsamer Lösung nicht miteinander reagieren. Wir haben daher von einer nahezu gesättigten Lösung von Natriumborant in Diglyme in Gegenwart einer äquimolaren Menge Aluminiumchlorid ein IR-Spektrum aufgenommen (vgl. Abb. 2 und Versuch 129). Vergleich dieses Spektrums mit dem IR-Spektrum einer Lösung von Natriumborant allein in Diglyme (vgl. Abb. 3) zeigte, daß die B-H-Bande des Natriumborants in Gegenwart von Aluminiumchlorid wesentliche Veränderungen erfährt: Der Bande des Natriumborants bei 2210 cm^{-1} stehen im Gemisch von Natriumborant und Aluminiumchlorid u. a. Banden bei 2130, 2300, 2400 und 2460 cm^{-1} gegenüber. Dies beweist, daß Natriumborant in Diglyme mit Aluminiumchlorid reagiert, und zwar nicht unter sofortiger Bildung von Diboran.

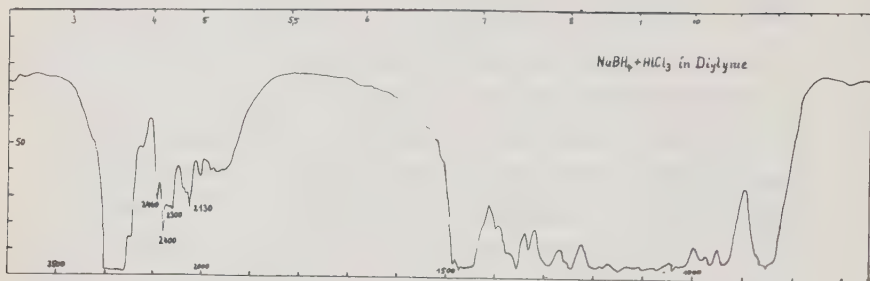


Abb. 2) IR-Spektrum einer Lösung äquimolarer Mengen an Natriumborant und Aluminiumchlorid in Diglyme.

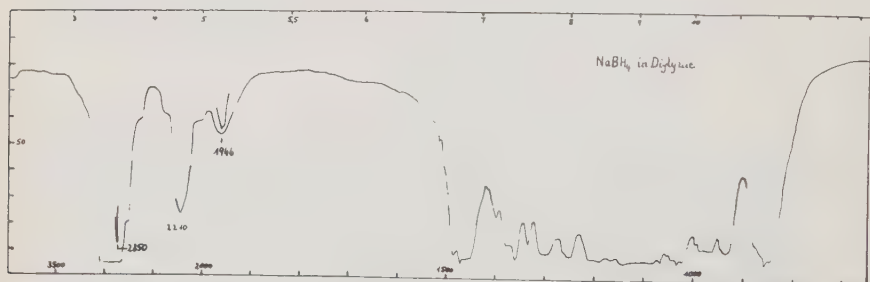


Abb. 3) IR-Spektrum einer Lösung von Natriumborant in Diglyme.

Es ist naheliegend, zwischen dieser chemischen Veränderung des Natriumborants durch Aluminiumchlorid und der aktivierenden Wirkung des letzteren einen Zusammenhang zu suchen. Wir haben daher versucht, durch Extraktion der im Versuch 129 hergestellten Lösung mit trockenem Petroläther (Kp. 40 - 60°) die Hydridkomponente zu fällen. Auf diese Weise erhielten wir jedoch nur ein klares, farbloses Öl, offenbar eine stabile, gesättigte Diglyme-Lösung.

Dieses Öl löste sich nicht in Benzol und Dioxan. Es löste sich glatt in Tetrahydrofuran unter langsamer Gelbfärbung, und in bis zur etwa 3,5-fachen Menge absolutem Äther, aus dem es bei weiterem Ätherzusatz zum großen Teil wieder ausfiel. Der Äther behielt dabei allerdings einen Hydridgehalt, der bei längerem Stehen der Ätherphase über dem ausgefallenen Öl unter Abnahme des Ölvolumens und Trübung

des restlichen Öls bei Raumtemperatur langsam anstieg. Die Lösung nahm dabei ätzenden Geruch an.

Die Gasphase in der Apparatur über einer 24 Stunden alten Lösung haben wir mit Stickstoff in 30 %ige H_2SO_4 gespült, in der sich das Gas unter Aufschäumen (Wasserstoff-Entwicklung?) löste. Die Säure zeigte anschließend mit konz. H_2SO_4 und Methanol kräftige Bor-Reaktion, so daß keine Zweifel an der Anwesenheit von Diboran in der Gasphase über der Ätherlösung bestanden. Nach dem Henry'schen Gesetz enthielt die Lösung also Diboran. - Demgegenüber ist in reinem Diglyme Diboran-Abspaltung erst bei höherer Temperatur beobachtet worden⁶⁰⁾.

Aluminiumchlorid spaltet also bei Raumtemperatur in Gegenwart von Äther aus Natriumborant langsam Diboran ab. Dies könnte die hydrierende Aktivität dieser Kombination gegenüber u. a. Nitrilen und Carbonsäuren, nicht aber gegenüber Estern erklären; denn Diboran reduziert wohl Säuren und aromatische Nitrile, Ester dagegen nicht^{67, 68)}. Wenigstens die Reduktion von Estern muß demnach andere Ursachen haben.

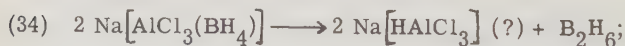
Über bei -20° bereiteten und aufbewahrten Ätherlösungen stand kein Diboran, obwohl der Äther hydridhaltig war. Wir haben daher das mit Petroläther gewaschene Öl bei -20° mit absolutem Äther extrahiert und den frischbereiteten Ätherextrakt analysiert (vgl. Versuch 130). Er enthielt als anorganische Bestandteile Hydridwasserstoff, Bor, Aluminium, Chlor und Natrium (intensive Flammenfärbung). Quantitative Untersuchung durch gasvolumetrische Hydridbestimmung, Titration des Bor nach Abtrennung als $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ mit n/10 NaOH in Gegenwart von Glycerin¹⁴¹⁾ und Bestimmung des Aluminiums mit 8-Hydroxychinolin als Oxinat¹⁴¹⁾ in einer Probe und Titration des Chlors nach Mohr¹¹²⁾ in einer anderen Probe ergab, daß Natriumborant und Aluminiumchlorid im Äther im Molverhältnis von ungefähr 1:1 vorlagen, obwohl die Diglyme-Ausgangs-Lösung zu diesem Versuch überschüssiges Natriumborant enthielt.

Da aber freies Natriumborant in Äther völlig unlöslich ist und aus Diglyme mit Äther ausgefällt werden kann, ist zweifellos die Gegenwart von Aluminiumchlorid die Ursache für das Erscheinen des Natri-

umborانات in der Ätherlösung. - Vielleicht wegen der Ausbildung einer der von Wiberg und Nöth gefundenen Li-Verbindung¹⁰⁹⁾ analogen Verbindung $\text{Na}[\text{AlCl}_3(\text{BH}_4)]$, dem das Ergebnis unserer quantitativen Bestimmungen nicht widerspricht. Ähnlich kann sich wohl auch $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ verhalten, von dem eine Analogverbindung $\text{Li}[\text{Al}(\text{CH}_3)_3(\text{BH}_4)]$ existiert¹⁰⁷⁾. -

Durch Verdampfen des Äthers im Vakuum bei -10^0 konnten wir die vermutliche Verbindung allerdings nicht isolieren, sondern wir erhielten nur einen grauschwarzen, halbfesten Rückstand, der kaum noch Hydridwasserstoff, jedoch unter anderem noch Bor enthielt und offenbar auch etwas Diglyme und dessen Spaltprodukte. Die Verbindung (oder das Gemisch?) ist also äußerst aggressiv, vor allem in konzentrierteren Lösungen.

Ob diese Reaktionsfähigkeit durch das offensichtlich instabile $\text{Na}[\text{AlCl}_3(\text{BH}_4)]$ und/oder durch sekundäre Bildung von $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ und Zwischenstufen¹⁷⁾ und/oder den Zerfall gemäß Gleichung (34) ähnlich einer 1958 vorgeschlagenen Formulierung¹³⁴⁾ verursacht wird, haben wir noch nicht untersucht.



Die bei Raumtemperatur "gealterte" Lösung über dem oben beschriebenen Öl in Äther reagierte bei 40^0 unter Hydroborierung der Doppelbindung von Cyclohexen und die Reaktionslösung lieferte bei Nachbehandlung mit Propionsäure Cyclohexan, wie wir durch Gaschromatographie belegen konnten (vgl. Versuch 131). Dieser Versuch gibt uns jedoch kein eindeutiges Argument für die Annahme, daß allein Diboran reagiert hat; denn Brokaw und Pease haben Hydroborierungen z. B. auch mit Aluminiumboranat durchgeführt¹³⁵⁾.

Unsere Untersuchungen mit Aluminiumchlorid weisen also auf die Neigung des BH_4^- -Anions hin, unter Zunahme an Reaktivität $\text{BH}_3 + \text{H}^-$ -Charakter anzunehmen, wenn es durch den Einfluß von Metallen, die weniger polare Bindungen als Na^+ ausbilden, an Polarität verliert.

3. As und As- und Sb-organische Verbindungen als Zusätze

In den Hauptgruppen IV und V des Periodensystems kennen wir nur flüchtige Hydride, die wegen ihres kationischen Wasserstoffes keine Boranate zu bilden vermögen, aber auch gegenüber Wasser indifferent sind. Das freie Elektronenpaar der Elemente in der V. Hauptgruppe ist jedoch in der Lage, in polarer Bindung BH_3 anzulagern unter Bildung von Borazanen, Phosphino-, Arsino- und Stibinoboranen. Auch Sauerstoff-Verbindungen können so reagieren, wie die Existenz des Tetrahydrofuranborans¹⁰⁰⁾ und des Dimethylätherborans¹¹⁹⁾ beweist (vielleicht ist die große Wirksamkeit⁶⁴⁾ des Diborans in Äthern gegenüber Doppelbindungen auf solche Boran-Bindungen zurückzuführen).

Zur Untersuchung der Wirkungsweise von As und As- und Sb-organischen Verbindungen haben wir einige Versuche unternommen:

20-stündiges Einleiten eines Überschusses von AsH_3 (hergestellt aus LiAlH_4 in Äther durch Zutropfen von AsCl_3 in Äther bei 0°)¹²⁸⁾ bei $10 - 20^\circ$ in eine Lösung von p-Chlorbenzoesäureäthylester in Ligroin, in dem AsH_3 löslich ist, veränderte das Substrat nicht (vgl. Versuch 132).

Auch bei 7-tägiger Einwirkung von $\text{H}_2\text{AsC}_6\text{H}_5$ auf diesen Ester im Molverhältnis 3:1 in Benzol unter Stickstoff entstand kein p-Chlorbenzylalkohol, sondern ein Harz, das Phenylarsonsäure, eine saure Verbindung vom F. $153 - 154^\circ$ (Wasser) in sehr geringer Menge und eine erhebliche Menge Ausgangsprodukt enthielt (vgl. Versuch 133; Palmer und Adams haben 1922 über die Reduktion von Aldehyden mit $\text{H}_2\text{AsC}_6\text{H}_5$ berichtet¹²⁹⁾).

Aus diesen beiden Versuchen läßt sich also nicht schließen, daß die Wirksamkeit des As und des $\text{H}_2\text{AsC}_6\text{H}_5$ auf intermediäre Bildung oder Nachbildung von As-H-Bindungen zurückzuführen ist. Vielleicht liegen die Verhältnisse beim GeCl_4 (vgl. Versuch 54), bei dem wir die Färbungen der Reaktionssuspension als Bildung polymerer Subhydride deuten können und auch etwas Reduktionsprodukt auftrat, anders.

Unsere Versuche mit $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ -dilaurat (vgl. Versuche 59 und 69) verliefen negativ, obwohl $\text{H}_2\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ sehr wohl in den Lösungen entstan-

den sein kann. Ob Verbindungen des Typs H_2SnR_2 ($\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl), deren reduzierende Wirkung auf Carbonylgruppen inzwischen bekannt geworden ist ¹¹⁷⁾, geeignete Aktivatoren sind, ist offen, im Hinblick auf unsere beiden Versuche jedoch fraglich.

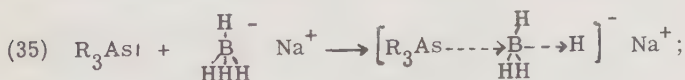
Gegen eine Annahme, daß die As-Wasserstoffe hydrierend wirken, spricht auch die Wirksamkeit von As- und Sb-organischen Verbindungen, in denen alle drei zur Hydridbildung befähigten Valenzen durch organische Reste besetzt sind. Unsere Versuche mit solchen Verbindungen (auch mit As_2O_3) in wäßrigem 70 %igem Äthanol verliefen unter heftiger Wasserstoffentwicklung (vgl. Tabelle X), solange die Lösungen hydridhaltig waren, und unter teilweise erheblicher Verseifungsrate des Esters (vgl. Tabelle XIII). Daß die Esterverseifung in Gegenwart solcher Verbindungen schneller verlief als ohne Zusatz, beweist unter Versuch 134, in dem wir den zeitlichen Verlauf der Verseifung von p-Chlorbenzoesäureäthylester mit Natriumborarat bei 40° in wäßrigem 70 %igem Äthanol durch Titration verfolgten.

$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, das im Versuch 109 besonders starke Verseifung verursachte, bewirkte ohne Anwesenheit von Natriumborarat kaum Verseifung, wie Versuch 135 zeigt.

Gasanalytische Versuche zur Reduktion von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb-}$ und $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{As- (?) -di-(p-chlor)-benzoat}$ mit Natriumborarat in Diglyme und in wäßrigem 70 %igem Äthanol (vgl. Versuche 136 und 137) zeigten keinen Hydridverbrauch. - Die beiden Verbindungen wurden durch Vereinigung der Trialkyle mit p-Chlorbenzoesäure in Tetrahydrofuran unter Stickstoff synthetisiert. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb-di-(p-chlor)-benzoat}$ wurde durch Spaltung mit HBr-Eisessig zu $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbBr}_2$ und p-Chlorbenzoesäure charakterisiert. - Da diese Verbindungen ebenso wie andere As- und Sb-Trialkyle und -aryle mit besetzter "vierter und fünfter" Valenz auch gegen andere chemische Angriffe sehr resistent sind, schließen wir aus diesen Versuchen, daß als Reaktionsweg der Aktivierung der Hydrierung mit Natriumborarat intermediäre (aktivierende) Anlagerung von As- und Sb-Verbindungen an vorhandenes Substrat kaum in Frage kommen dürfte.

Es bleibt noch die Erörterung der Arsino- und Stibinoborane, über die bis jetzt noch wenig bekannt ist. Stone und Burg haben Methyl-, Dimethyl- und Trimethylarsinoboran und einige ihrer stabileren cyclischen Kondensationsprodukte, nicht aber H_3AsBH_3 , gefunden¹²⁸⁾ und festgestellt, daß As-B-Bindungen reaktionsfähiger sind als P-B-Bindungen ($(\text{CH}_3)_2\text{HASBH}_3$ ist bei 20° merklich dissoziiert und spaltet ab 50° Wasserstoff ab¹³¹⁾). Wiberg und Mödritzer fanden unter den Produkten der Reaktionen von Alkyl- und Aryl-As- und -Sb-Halogeniden mit Lithiumboranat auch Boran-Addukte¹³⁰⁾. - Wir haben in dieser Richtung noch keine Untersuchungen durchgeführt.

Im Hinblick auf Verseifungs- und Solvolyse-Erscheinungen in unseren Versuchen und auf die stark basischen Eigenschaften der Zusätze halten wir Aktivierung des BH_4^- -Anions nach Gleichung (35) für möglich.



4. ZnCl_2 und CoCl_2 als Zusätze

Zur Untersuchung der Reaktionsweise von ZnCl_2 und CoCl_2 als Zusätze haben wir Versuche mit Acetonitril, Succindinitril und Phthalodinitril als Substrate in Diglyme (I) und teilweise in Dimethylformamid (II) unternommen (vgl. Tabelle XV).

Versuche zur Reduktion von Benzonitril in Gegenwart von ZnCl_2 in Dioxan (Versuch 146) und in Tetrahydrofuran (Versuch 147) lieferten keine Reduktionsprodukte, die Reaktionslösungen waren auch nicht farbig.

Versuche zur Reduktion von p-Chlorbenzoesäureäthylester in Diglyme in Gegenwart von Benzonitril und ZnCl_2 (Versuch 148) bzw. in Gegenwart von Phthalodinitril und ZnCl_2 (Versuch 149) zeigten ebenfalls die in den Versuchen 31 bzw. 140 beobachtete gelbe bzw. dunkelrote Farbe der Reaktionsmischung, ergaben jedoch keinen p-Chlorbenzylalkohol, sondern den unveränderten Ester (identifiziert durch Verseifung zu p-Chlorbenzoesäure). Aus der Reduktion des Benzonitrils (Versuche 31 und 127) und aus dem Hydridverbrauch der Nitrile in den Versuchen 139, 140, 143 und 144 sowie aus dem Versagen des Reduktions-

mittels gegenüber dem Ester entnehmen wir, daß offenbar nur Reduktion stattfindet, wenn die Substrate (oder deren Reduktionsprodukte) zur Komplexbildung mit dem Zusatz befähigt sind, die Reaktion sich also am komplexen Kation des Zusatzes abspielt. Der Nachweis von Benzaldehyd, der nur aus einer komplex gebundenen Imin-Zwischenstufe stammen kann, unter den Produkten der Versuche u. a. 31 und 127 weist darauf hin, daß ein H des BH_4^- anders reagiert als die übrigen drei.

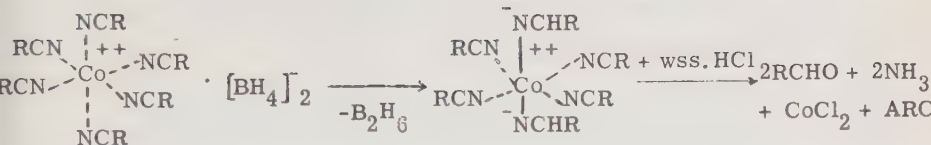
Tabelle XV

Versuch Nr.	Lsgm.	Zusatz	Substrat	Hydrid- verbrauch ⁺⁾	Beobachtungen
138	I	ZnCl_2	Aceto- nitril	-	weiße Suspension
139			Succin- dinitril	38 %	gelbe Suspension
140			Phthalo- dinitril	89 %	dunkelrote Lsg., NaCl-Nd. ⁺⁺⁾
141	II		Phthalo- dinitril	-(?)	weiße Suspension
142	I	CoCl_2	Aceto- nitril	-	schwarze Suspens.
143			Succin- dinitril	18 %	blauvioletter schwarzer Nd.
144			Phthalo- dinitril	69 %	blauviolette Lsg. gelbe Lsg. über schwarzem Nd.
145	II		Phthalo- dinitril	-(?)	blauviolette Lsg. schwarzer Nd.

⁺⁾ bezogen auf Substrat.

⁺⁺⁾ isoliert durch Dekantieren mit absolutem Äther, untersucht durch Glühen, Auswiegen und Cl^- -Titration.

Einen Vorschlag zur Formulierung dieser Reaktionen zeigt die hypothetische Gleichung (36). Das dabei austretende Diboran kann freies Nitril zum Amin reduzieren ⁶⁷⁾.



Wir sehen auch hier wie in den Gleichungen (34) und (35) die Neigung des BH_4^- -Anions, $[\text{BH}_3 + \text{H}]^-$ -Charakter anzunehmen¹³²⁾, sofern es nicht mehr unter dem Einfluß von Na^+ steht.

Ob das Farbenspiel unserer Versuche mit Nitrilen, das auch bei Zusatz von $\text{Na}[\text{HAl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ beobachtet worden ist¹³³⁾, auf die Bildung farbiger Kondensationsprodukte zurückgeführt werden kann, haben wir nicht untersucht.

V. Präparative Versuche mit AlCl_3 als Zusatz in Äther-Diglyme

1. Methode und Versuchsergebnisse

Mit "gealterten" Lösungen, bereitet durch Auflösen von Aluminiumchlorid in Diglyme, Auflösen oder Suspendieren von festem Natriumborant in dieser Lösung und leichtes Erwärmen mit der etwa fünffachen Menge an absolutem Äther, haben wir bei 40° (Verfahren A) und mit frisch bereiteten Lösungen, hergestellt auf gleiche Weise, jedoch bei -20° , bei -10° (Verfahren B) einige zweistündige Reduktionsversuche durchgeführt. Das Substrat wurde dabei unter langsamem Rühren entweder in absolutem Äther gelöst zugetropft oder mit dem Spatel eingetragen.

Die Reaktionslösungen bestanden stets aus zwei Phasen: Im Verfahren B aus Ätherlösung und ausgefallenem Öl; im Verfahren A ebenfalls während des Anlaufens des Versuchs, später trat stets Verfestigung der schwereren Phase ein. Es entstand ein voluminöser weißer Niederschlag, der alle eingesetzten anorganischen Bestandteile enthielt.

Nach beiden Methoden verliefen die Reaktionen meist sehr heftig. Beim Verfahren B mußte deshalb auch bei langsamem Substratzusatz wirksam gekühlt werden.

Wir variierten die Konzentrationen an Aluminiumchlorid und an Natriumborant. Die Versuche nach Verfahren A sind in Tabelle XVI, nach Verfahren B in Tabelle XVII aufgeführt.

Diglyme ist als Lösungsvermittler nicht zu entbehren. Dies zeigt unser Versuch 150, in dem p-Chlorbenzoesäureäthylester analog Verfahren A, jedoch in reinem Äther, nur zu 24 % Reduktion erfuhr.

2. Diskussion der präparativen Versuche

Die Tabellen XVI und XVII zeigen, daß p-Chlorbenzoesäure-, p-Nitrobenzoesäure- und Benzoesäureäthylester sowie p-Chlorbenzoesäureanhydrid auch in Gegenwart kleiner Aluminiumchlorid-Konzentrationen nach beiden Verfahren in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Alkoholen reduziert wurden. Im Falle des p-Nitrobenzoesäureäthylesters zeigte sich, daß unter den angewandten Bedingungen die Nitrogruppe gar nicht angegriffen wurde. Auch die Na-Salze von p-Chlor- und p-Nitrobenzoesäure reagierten nicht, ebenso Na-Phenylacetat. Dagegen reagierten die freien Säuren und Benzoesäure nach Verfahren A in Gegenwart von 35 % Aluminiumchlorid noch am besten.

Phenyllessigsäure, deren Äthylester und deren Anhydrid bzw. Zimtsäureäthylester lieferten im Vergleich zu den rein aromatischen Substraten wesentlich geringere Ausbeuten an Reduktionsprodukt - β -Phenyläthanol bzw. γ -Phenyl-n-propanol (nicht Cinnamylalkohol) -. Daneben entstanden stets nicht destillierbare Öle und Harze, die durch Kondensationen, vielleicht durch Metallierungen der α -Stellung¹³⁷⁾ und deren Folgereaktionen und im Falle des Zimtsäureesters auch durch Polymerisation entstanden sein können. Die Ausbeuten an Phenyläthanol bzw. -propanol aus Phenyllessigsäureäthylester bzw. -Anhydrid bzw. Zimtsäureäthylester lagen nach Verfahren B in Gegenwart von 10 Mol-% Aluminiumchlorid noch am höchsten.

Benzonitril wurde am besten nach Verfahren A in Gegenwart von 35 Mol-% Aluminiumchlorid zu Benzylamin (und höheren Aminen) reduziert, während Benzylcyanid keine Amine ergab, sondern teilweise verharzte.

Tabelle XVI
Reduktionsversuche nach Verfahren A

Versuch Nr.	Substrat	AlCl ₃ Mol-% ⁺⁾	Substrat:NaBH ₄ Molverhältnis	Ausbeute %	Produkt
151	Cl-  -CO) ₂ O	200	1 : 2, 4	94	Cl-  -CH ₂ OH, F. 72°
152		20	1 : 2, 4	90	
153	Cl-  -COOC ₂ H ₅	10	1 : 1, 2	97	
154	Cl-  -COOH	10	1 : 2	47	
155		35	1 : 2	67	
156		100	1 : 2	54	
157	Cl-  -COONa	35	1 : 2	-	(Cl-  -COOH)
158	O ₂ N-  -COOC ₂ H ₅	35	1 : 1, 2	98	O ₂ N-  -CH ₂ OH, F. 92 - 93°
159	O ₂ N-  -COOH	35	1 : 2	72	
160	O ₂ N-  -COONa	35	1 : 2	-	(O ₂ N-  -COOH)
161	 -COOC ₂ H ₅ ⁵⁷⁾	12	1 : 1, 2	89	 -CH ₂ OH ^{a)}
162	 -COOH	35	1 : 2	76	
163	 -CH ₂ COOC ₂ H ₅	10	1 : 1, 2	27	 -CH ₂ CH ₂ OH ^{b, e)}
164		35	1 : 1, 2	40	
165	( -CH ₂ CO) ₂ O	70	1 : 2, 4	32	
166	 -CH ₂ COOH	35	1 : 2	54	
167	 -CH ₂ COONa	35	1 : 2	-	( -CH ₂ COOH)
168	 -CH=CHCOOC ₂ H ₅ 10		1 : 2	- ^{e)}	gelbbraunes Öl ^{e)}
169		35	1 : 2	26	 -(CH ₂) ₃ OH ^{c, e)}
170	 -CN	10	1 : 1, 2	44	 -CH ₂ NH ₂ ^{d)}
171		35	1 : 1, 2	72	
172	 -CH ₂ CN	35	1 : 1, 2	-	( -CH ₂ CN) ^{e)}

⁺⁾ bezogen auf Substrat.

a) Kp. 20 100 - 102°; 3,5-Dinitrobenzoat, F. 113° (Bzl.-PAc.), vgl. ¹³⁶⁾.

b) Kp. 20 109 - 110°; 3,5-Dinitrobenzoat, F. 108°, vgl. ¹³⁶⁾.

c) Kp. 20 122 - 126°; 3,5-Dinitrobenzoat, F. 92°, vgl. ¹³⁶⁾.

d) isoliert als -CH₂NH₂·HCl, F. 240° (absol. A.).

e) Verharzungen.

Tabelle XVII
Reduktionsversuche nach Verfahren B

Versuch Nr.	Substrat	AlCl ₃ Mol-% ⁺	Substrat: NaBH ₄ Molverhältnis	Ausbeute %	Produkt
173	Cl-  -COOC ₂ H ₅	10	1 : 1, 2	95	Cl-  -CH ₂ OH
174	(Cl-  -CO) ₂ O	10	1 : 2, 4	92	
175		70	1 : 2, 4	90	
176	Cl-  -COOH	10	1 : 2	45	
177		35	1 : 2	37	
178	O ₂ N-  -COOC ₂ H ₅	10	1 : 1, 2	94	O ₂ N-  -CH ₂ OH
179	O ₂ N-  -COOH	10	1 : 2	40	
180		35	1 : 2	38	
181	 -COOC ₂ H ₅	10	1 : 1, 2	90	 -CH ₂ OH ^{a)}
182	 -COOH	10	1 : 2	47	
183		35	1 : 2	35	
184		100	1 : 2	32	
185	 -CH ₂ COOC ₂ H ₅	10	1 : 1, 2	49	 -CH ₂ CH ₂ OH ^{b, e)}
186		35	1 : 1, 2	28	
187	( -CH ₂ CO) ₂ O	10	1 : 2, 4	46	
188	 -CH ₂ COOH	10	1 : 2	24	
189		35	1 : 2	-	( -CH ₂ COOH) ^{e)}
190	 -CH=CHCOOC ₂ H ₅	10	1 : 2	30	 -(CH ₂) ₃ OH ^{c, e)}
191		35	1 : 2	-	gelbbraunes Öl
192	 -CN	10	1 : 1, 2	31	 -CH ₂ NH ₂ ^{d)}
193		35	1 : 1, 2	22	
194	 -CH ₂ CN	10	1 : 1, 2	-	( -CH ₂ CN) ^{e)}

+ , a, b, c, d, e) vgl. entsprechende Fußnoten zu Tabelle XVII.

Charakteristisch für unsere beiden Verfahren gegenüber dem Arbeiten in reinem Diglyme ist die niedrigere Reaktionstemperatur. Sie ist im Verfahren A durch den (leicht erhöhten) Siedepunkt des Äthers und im Verfahren B durch intensive Außenkühlung gegeben. Lokale Überhitzungen werden so vermieden. Dagegen können in reinem Diglyme lokale Überhitzungszonen ausgebildet werden, was zu inhomogenem Reaktionsverlauf Anlaß geben kann. Ein weiteres Charakteristicum ist die in Äther leichter als in Diglyme erfolgende Abspaltung von Diboran aus der Hydridkomponente.

Wir führen deshalb die ausgezeichneten Ausbeuten an p-Nitrobenzylalkohol aus p-Nitrobenzoesäureäthylester zurück auf den Schutz der Nitro-Gruppe vor schärferen Temperaturbedingungen, unter denen auch sie reduziert wird ⁵⁹⁾.

Auch die relativ gute Ausbeute an Benzylamin aus Benzonitril nach Verfahren A in Gegenwart von 35 Mol-% Aluminiumchlorid kann durch diesen Temperaturschutz (gegen Kondensation zu höheren Aminen) verursacht worden sein, wahrscheinlich aber auch durch die Gegenwart von überwiegend Diboran. Die geringeren Ausbeuten nach Verfahren B stehen dazu scheinbar im Widerspruch, haben jedoch ihre Hauptursache wohl in der bei -10° anderen Zusammensetzung des Reduktionsmittels. Sie sind daher nicht nur an Hand der Reaktionstemperatur vergleichbar.

Daß die Reduktion von freien Säuren am besten nach Verfahren A gelang, liegt vermutlich an dem geringeren Na-Gehalt der Ätherphase, so daß die der vollständigen Reduktion entgegenstehende konkurrierende Bildung nicht reduzierbarer Na-Salze nur in kleinerem Umfang stattfinden konnte. Diboran bietet also günstigere Voraussetzungen für die Reduktion von Carbonsäuren als die Na-haltigen Hydridkomponenten.

Unsere Versuche zur Reduktion von aliphatischen Substraten, die weniger erfolgreich verliefen, lassen den Schluß zu, daß Natriumboratan unter aktivierenden Bedingungen nicht nur hydrierend wirkt, sondern auch - in unserem Falle unerwünschte - Reaktionen, z. B. Kondensationen, fördert.

D) Experimenteller Teil

I. Reagenzien

Natriumboranat

Für die speziellen analytischen Versuche und die präparativen Versuche mit AlCl_3 benutzten wir ein zu 84 % aus NaBH_4 bestehendes, nach i-Propanol riechendes Produkt der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, das wir vor der Verwendung im Vakuum-Exsikkator über P_2O_5 und Paraffin trockneten. Nach der Trocknung hatte es einen NaBH_4 -Gehalt von 87,2 %.

Als Standard stand uns 98 %iges NaBH_4 der Firma Schuchardt, München, zur Verfügung.

Wasserfreie Chloride

CuCl_2 (weiß), CdCl_2 , SnCl_2 , MnCl_2 , FeCl_2 , CoCl_2 (blau) und NiCl_2 (gelb) stellten wir aus wasserhaltigen Chloriden durch Kochen mit durch Destillation über Leinöl gereinigtem SOCl_2 her. SOCl_2 war Acetanhydrid vorzuziehen, weil es leichter aus dem wasserfreien Salz entfernenbar ist.

AlCl_3 war ein Produkt der Firma Merck, Darmstadt.

$\text{H}_2\text{AsC}_6\text{H}_5$, Kp. $20^\circ 64^\circ$,

wurde durch Clemmensen-Reduktion nach der Vorschrift von Palmer und Adams ¹²⁹⁾ aus Phenylarsonsäure gewonnen und unter strengem O_2 -Ausschluß gehandhabt.

Inertgas

war nachgereinigter Stickstoff, der keiner weiteren Reinigung mehr bedurfte.

p-Chlorbenzoesäureäthylester, Kp. $12^\circ 116 - 118^\circ$, $n_D^{20} 1,5267$, wurde durch 26-stündige azeotrope Veresterung von 790 g (5 Mol) p-Chlorbenzoesäure (F. 244°) in 750 cm^3 absolutem Äthanol, 2 l Benzol und 30 cm^3 konz. H_2SO_4 über eine 120 cm lange Raschig-Kolonne mit Rückflußkühler und Wasserabscheider hergestellt. Reinigung geschah durch Zusatz von 1,5 l Benzol, Waschen mit NaCl -gesättigter

Soda-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung und Destillation der mit Na_2SO_4 getrockneten Lösung über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne. Wir erhielten so in fast quantitativer Ausbeute ca. 900 g Ester.

Lösungsmittel

Alle Äther wurden zunächst entweder mit CaCl_2 oder durch Kochen mit festem KOH, dann durch Einpressen von Na vorgetrocknet und schließlich durch 2-stündiges Kochen mit wenig LiAlH_4 scharf getrocknet und destilliert.

Der Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme), Kp. $160 - 162^\circ$, 95 %ig, war Produkt der Fluka AG, Buchs SG, Schweiz.

Methanol bzw. Äthanol wurden durch 4-stündiges Kochen mit viel CaO vorgetrocknet und anschließend durch Auflösen von Mg bzw. durch Kochen mit Äthylformiat und Na, dann mit Ag_2O wasser- und aldehydfrei gemacht.

70 %iges Äthanol gewannen wir durch Mischen von 700 cm^3 absolutem Äthanol mit 300 cm^3 Wasser.

Dimethylformamid, Kp. 154° , reinigten wir durch Kochen mit KOH, Destillation, Kochen mit AlCl_3 und erneute Destillation.

Benzol und Petroläther wurden durch Einpressen von Na getrocknet.

II. Versuche zum Analysenverfahren

1. Dichtigkeitsprüfung der Zerewitinoff-Apparatur

Tabelle XVIII zeigt die Abnahme des Gasvolumens in der mit Wasserstoff gefüllten Zerewitinoff-Apparatur in Abhängigkeit von der Zeit bei 18° und einem Innendruck, der um 30 cm Wassersäule unter dem Außendruck lag (entsprechend tief gestelltes Niveaugefäß). Nach Füllung mit Luft veränderte sich das Volumen in der Apparatur auch bei längerem Stehen nicht.

2. Beschreibung und Prüfung der Hydridbestimmung

Arbeitsvorschrift: In den kurzen Schenkel des Zerewitinoff-Kolbens wird das Hydrid in einer solchen Menge eingewogen oder einpipettiert, daß nicht mehr als $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ entwickelt werden können. Anschlie-

Tabelle XVIII

Volumenverlust an Wasserstoff in der Zerewitinoff-Apparatur
in Abhängigkeit von der Zeit

Zeit	Bürettenstand	Volumenverlust	durchschnittlicher Gesamtverlust
h	cm ³	cm ³	cm ³ /h
0	41,8		
2	42,2	0,4	0,2
4	42,5	0,7	0,18
6	42,9	1,1	0,19
8	43,4	1,6	0,2
10	44,0	2,2	0,22
24	46,4	4,6	0,19
26	46,9	5,1	0,2
28	47,2	5,4	0,19

Beim Versetzen werden in den langen Schenkel ca. 40 mg festes NaCl gegeben und 2 cm³ der Zersetzungssäure (vgl. S. 25) einpipettiert. Dann wird der Zerewitinoff-Kolben bei hochgestelltem Niveaugefäß an die Zuleitung der Bunte-Bürette dicht angeschlossen (Gummistopfen evtl. etwas anfeuchten) und in das auf Raumtemperatur stehende Wasserbad gehängt. Nach etwa zweiminütigem Temperatúrausgleich wird der Anfangsstand der Bürette abgelesen und nach Tiefstellen des Niveaugefäßes durch Drehen des Zerewitinoff-Kolbens die Analysensubstanz langsam in die Zersetzungssäure eingetragen. Nach Beendigung des Eintragens wird die Analysenlösung mehrmals zwischen den beiden Kolbenschenkeln hin und her gespült bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist und der Meniskus in der Bürette nicht weiter sinkt.

- Der Zerewitinoff-Kolben muß während der gesamten Reaktionszeit im Wasserbad bleiben. - Danach wird wieder der Temperatúrausgleich abgewartet - ca. 5 Minuten - und schließlich der Endstand der Bürette abgelesen. Gleichzeitig werden Lufttemperatur in der Umgebung der Bürette und Barometerstand gemessen. Auswertung erfolgt nach den Gleichungen (25), (30) oder (31).

Zur Überprüfung haben wir auf diese Weise den NaBH_4 -Gehalt von im Exsikkator über P_2O_5 und Paraffin getrocknetem NaBH_4 (Bayer) bestimmt. Einmal mit $3n \text{ HCl}$ als Zersetzungssäure, was um ca. 2 % zu niedrige Werte ergab (vgl. Tabelle XIX), und schließlich mit unserer auf S. 25 beschriebenen Zersetzungssäure, was mit argentometrischen Bestimmungen übereinstimmende Ergebnisse brachte (vgl. Tabellen XX und XXI).

Tabelle XIX

Gasvolumetrische NaBH_4 -Bestimmung mit $3n \text{ HCl}$									
Einwaage	Bürettenstand		Δv_1	$t^\circ \text{C}$	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	$T^\circ \text{K}$	$p_1^{+)}$	p_1	$\bar{x} \text{ NaBH}_4$
mg	Anfang	Ende	cm^3		mm Hg		mm Hg		
35,14	90,8	11,9	78,9	17	14,5	290	735	720,5	0,846
26,83	89,5	29,0	60,5						0,850
29,20	90,1	24,9	65,2						0,841
28,82	88,8	23,7	65,1						0,851
32,19	85,2	12,7	72,5						0,849
									$\bar{x} = 0,847$
									=====

+) Bei Analysen um etwa 20° werden ungefähr stimmende Werte erzielt, wenn die Druckmessung nicht durch den Wasserdampfpartialdruck korrigiert wird, also an Stelle von p_1 p in das Ergebnis eingeht. Der so mit den tabellierten Analysenwerten errechnete Durchschnittswert liegt bei $\bar{x} = 0,865$.

Tabelle XX

Argentometrische NaBH_4 -Bestimmung			
Einwaage	Verbrauch an		$\bar{x} \text{ NaBH}_4$
	$n/10 \text{ NH}_4\text{SCN}$ ($f = 1$)	$n/5 \text{ AgNO}_3^{+)}$	
mg	cm^3	cm^3	
14,21	22,0	13,1	0,872
8,67	32,2	8,0	0,873
11,40	27,2	10,5	0,870
15,11	20,4	13,9	0,870
			$\bar{x} = 0,871$
			=====

+) $f = 0,9645$; somit sind $24,1 \text{ cm}^3$ vorgelegt.

Tabelle XXI

Gasvolumetrische NaBH_4 -Bestimmung mit unserer Zersetzungssäure

Einwaage	Bürettenstand		Δv_1	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	$T^{\circ}\text{K}$	$t^{\circ}\text{C}$	p	p_1	x_{NaBH_4}
mg	Anfang	Ende	cm^3	mm Hg				mm Hg	
31,28	88,6	16,0	72,6	15,5	291	18	738	722,5	0,875
22,45	84,2	32,4	51,8						0,868
28,31	85,9	20,3	65,6						0,873
36,22	87,0	2,6	84,4	16,5	292	19		721,5	0,873
25,46	87,2	28,1	59,1						0,870
32,51	86,6	10,9	75,7						0,873
29,40	88,0	19,7	68,3						0,870
33,42	88,3	11,0	77,3						0,867
28,90	87,6	21,7	65,9	13	288	15		725	0,870
30,55	90,7	20,3	70,4	15,5	291	18		722,5	0,868
27,72	90,3	26,1	64,2						0,872
29,81	85,2	16,1	69,1	16,5	292	19		721,5	0,869
30,08	84,7	14,9	69,8	15,5	291	18		722,5	0,874
26,62	87,6	26,2	61,4						0,869
34,37	86,1	6,6	79,5						0,871
29,26	88,4	20,8	67,6						0,870
									$\bar{x} = 0,8695$
									=====

Die argentometrischen Vergleichsbestimmungen wurden nach folgender Vorschrift ⁸⁴⁾ vorgenommen:

Die Einwaage von 5 - 20 mg Boranat wird in 1 - 2 cm^3 2n NaOH gelöst und die stabile Lösung unter Umschütteln zu einem Gemisch von 25 cm^3 n/5 AgNO_3 und 25 cm^3 0,7n Äthylendiamin (40 g/l 1 Wasser) getropft. Es scheidet sich sofort metallisches Ag aus. Das ausgefallene Ag wird auf einer Fritte abgesaugt (die Befreiung der Lösung vom Ag ist notwendig, weil sonst bei nachfolgender Titration der Endpunkt schlecht erkennbar ist ⁹¹⁾), dreimal mit 10 - 20 cm^3 heißem Wasser nachgewaschen, das Filtrat und die Waschlösungen mit 5 cm^3 konz. HNO_3 angesäuert und nach Zusatz von etwas $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung mit n/10 NH_4SCN nach Volhard ⁸⁵⁾ das restliche, nicht reduzierte AgNO_3

zurücktitriert. Kurz vor dem Ende der Titration werden zur Erleichterung der Endpunktserkennung 20 ml Nitrobenzol zugesetzt ⁹²⁾. 1 cm³ n/5 AgNO₃ entspricht 0,946 mg NaBH₄.

Zur weiteren Überprüfung ließen wir einige charakteristische Reduktionsreaktionen mit einer genau vorgegebenen Menge NaBH₄ ablaufen und verglichen den gemessenen Hydridverbrauch mit dem theoretisch möglichen. Die Versuche sind in Tabelle XXII aufgeführt.

Tabelle XXII^{+))}

Versuch Substrat		NaBH ₄ -Verbrauch		Reduktions-
		gemessen	theoretisch	grad ^{+))}
Nr.		mg	mg	%
1	Cyclohexanon, Kp. 155 - 157 ⁰	53,7	52,5	102,2
2	Diisopropylketon, Kp. 125 ⁰	52,0	51,0	102,0
3	Dibenzalacetone, F. 112 ⁰	51,3	50,0	102,7
4	Benzaldehyd, Kp. 177 - 179 ⁰	53,9	50,2	107,2 ⁺⁺⁺⁾
5	p-Chlorbenzoesäureäthylester	2,9	-	-
6	Benzonitril, Kp. 191 ⁰	0,7	-	-

^{+))} Meßwerte vgl. Tabelle XXIII.

⁺⁺⁾ Das Entstehen von Werten über 100 % wird auf den Verlust geringer Mengen NaBH₄ durch Entweichen von Wasserstoff während der Reaktion wegen der Anwesenheit von Wasserspuren im Lösungsmittel zurückgeführt. Im Falle des Benzaldehyds ist außerdem die Anwesenheit von etwas Benzoessäure, die NaBH₄ zerstört, wahrscheinlich.

⁺⁺⁺⁾ Unter Stickstoff.

Tabelle XXIII

Versuch	Substrat	NaBH ₄	Bürettenstände		Δv_1	t ⁰ C	T ⁰ K	p _{H₂O}	p	p ₁
Nr.	mg	mg	Anfang	Ende	cm ³			mm	Hg	
1	528	195,7	85,1	49,1	36,0	15	288	13	733	720
2	596	195,9	82,4	45,2	37,2	20	293	17,5	733	715,5
3	1213	203,4	85,4	46,8	38,6	15	288	13	732	719
4	547	212,3	82,9	42,4	40,5	17	290	14,5	733	718,5
5	968	192,1	84,5	35,4	49,1	18	291	15,5	732	716,5
6	511	196,0	84,2	33,5	50,7	18	291	15,5	732	716,5

Es wurde folgendermaßen verfahren: Etwa 200 mg NaBH_4 (Schuchardt; ca. 5,3 m Mol) wurden genau eingewogen und in 6 cm³ Diglyme bei 35° gelöst. Etwa 5,2 m Mol Substrat wurden genau eingewogen und mit Diglyme auf 4 cm³ aufgefüllt. Beide Lösungen wurden in einem 30 cm³-Kolben vereinigt zu einer Reaktionslösung von genau 10 cm³. Nach 2-stündigem Rühren bei 75° wurde der restliche NaBH_4 -Gehalt in der Reaktionslösung gasvolumetrisch in 1 cm³ bestimmt. Zur Auswertung wurde Gleichung (32) angewandt.

3. Dichtigkeitsprüfung der Apparatur zur Messung von Wasserstoffverlusten bei Reduktionsreaktionen

Tabelle XXIV zeigt die Abnahme des Gasvolumens in der auf S. 28 abgebildeten Apparatur nach einer Wasserstoff-Füllung in Abhängigkeit von der Zeit bei 18° und einem Innendruck, der um 30 cm unter dem Außendruck lag (entsprechend tief gestelltes Niveaugefäß). Nach Füllung der Apparatur mit Luft änderte sich das Volumen auch bei längerem Stehen nicht.

Tabelle XXIV

Volumenverlust an Wasserstoff in der auf S. 28 abgebildeten Apparatur in Abhängigkeit von der Zeit

Zeit	Bürettenstand	Volumenverlust	durchschnittlicher Gesamtverlust
h	cm ³	cm ³	cm ³ /h
0	56,4		
2	57,2	0,8	0,40
4	57,9	1,5	0,37
6	58,5	2,1	0,35
8	59,2	2,8	0,35
10	60,0	3,6	0,36
24	65,5	9,1	0,38
26	66,4	10,0	0,39
28	67,1	10,7	0,38

4. Eignungsprüfung der auf S. 28 abgebildeten Apparatur

Zur Eignungsprüfung unserer Apparatur wurden die in Tabelle XXV aufgeführten Versuche unternommen.

Tabelle XXV⁺)

Hydridverbrauch von Reduktionsreaktionen unter Berücksichtigung des Wasserstoff-Verlustes während der Reaktion

Versuch	Substrat	Lsgm.	Zusatz	NaBH ₄ -Verbrauch gemessen	theoret.	Redukti- onsgrad
Nr.		10Mol-%		mg	mg	%
7	Benzoylchlorid, Diglyme Kp. 198 - 200 ⁰	-		96,5	97,2 ⁺⁺⁾	98,4
8	Diisopropyl- keton	CH ₃ OH	-	53,0	52,5	100,9
9	Cyclohexanon	C ₂ H ₅ OH (70 %ig)	-	55,2	54,6	101,0
10 ^{a)}	p-Chlorbenzoe- säureäthylester	Diglyme	AlCl ₃	97,8	106,0	92,3
11 ^{b)}			GaCl ₃	86,2	102,6	84,0
12	Benzonitril		AlCl ₃	93,2	110,0	84,6
13			GaCl ₃	88,4	102,9	86,0

⁺) Meßwerte vgl. Tabelle XXVI.

⁺⁺⁾ Berechnet nach der Gleichung



a) Im Verlaufe der Reaktion wenig weiße Fällung mit geringem Gehalt an NaCl.

b) Im Verlaufe der Reaktion wenig weiße Fällung, die hauptsächlich aus NaCl bestand. Durch Dekantieren mit absolutem Äther, Trocknen und Glühen (500⁰) erhielten wir 78,2 mg NaCl; identifiziert durch gelbe Flammenfärbung und Cl⁻-Titration nach Fajans ¹¹²⁾ (Verbrauch von 13,86 cm³ n/10 AgNO₃, entsprechend 47,4 mg Cl⁻ oder 99 % des theoretischen Cl⁻-Gehalts von NaCl).

Arbeitsvorschrift:

a) Für Versuche mit Lösungsmitteln, die NaBH₄ zerstören:

Etwa 200 mg NaBH₄ (Schuchardt; ca. 5,3 mMol) wurden in den Haupt-

Tabelle XXVI

Versuch Einwaagen			NaBH ₄ -Verlust			Rk.		T°K		pH ₂ O		p		p ₁		Analysen	
Nr.	Substrat NaBH ₄		Zusatz mg	Bürettenstand		Δv_{13} cm	°C	h	293	mm	Hg	293	Hg	710,5	89,0	Bürettenstand	
	mg	mg		Anfang	Ende											Anfang	Ende
7	699,1	195,7	-	85,2	42,6	42,6	60	2	293	17,5	728	710,5	728	710,5	89,0	67,1	21,9
8	614,5	200,1	-	86,0	10,0												
				95,4	2,1												
				94,1	2,7												
				95,2	3,0												
				90,3	45,2												
				461,0	63,0	398,0	30	0,75	292	16,5	728	711,5	728	711,5	-	-	-
9	548,6	181,2	-	89,8	2,0												
				93,3	3,1												
				95,0	2,4												
				88,4	17,8												
				366,5	25,3	341,2	40	1									
10	1003,3	194,0	72,4	86,3	59,8	26,5	60	2								84,4	62,7
11	971,1	207,4	91,5 ⁺	82,7	54,5	28,2	60	2	291	15,5	735	719,5	735	719,5	77,6	48,2	29,4
12	581,3	203,2	71,2	85,6	66,9	18,7	75	3								83,5	61,2
13	544,9	204,3	91,5 ⁺	82,5	62,4	20,1	75	3	293	17,5	728	710,5	728	710,5	84,0	55,4	28,6

⁺) 2,2 cm³ einer Lösung von 415,3 mg GaCl₃ in 10 cm³ trockenem Diglyme. Die restlichen 2,8 cm³ Diglyme wurden zum eingewogenen NaBH₄ in den Hauptkolben pipettiert.

kolben und etwa 5,2 mMol Substrat in ein Seitenkölbchen der Apparatur genau eingewogen. Die Substrateinwaage wurde mit Lösungsmittel - z. B. Methanol - auf genau 5 cm³ aufgefüllt, das zweite Seitenkölbchen mit genau 5 cm³ Lösungsmittel gefüllt, die Apparatur geschlossen und bei Raumtemperatur der Bürettenstand abgelesen. Anschließend wurde das Kölbchen mit dem reinen Lösungsmittel, dann unter Rühren das Kölbchen mit der Substratlösung durch Drehen in den Hauptkolben entleert und die Reaktionslösung bei der in Tabelle XXV genannten Temperatur die genannte Zeit gerührt. - Bei großer Wasserstoff-Entwicklung war die Bürette gegebenenfalls mehrmals abzulesen und durch den Bürettenhahn bei gesperrter Leitung zum Reaktionskolben zu leeren. - Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde auf Raumtemperatur gekühlt, der Bürettenstand abgelesen und der restliche NaBH₄-Gehalt in der Reaktionslösung bestimmt. Von dem nach Gleichung (32) errechneten Ergebnis wurde die sich aus dem Volumen des während der Reaktion entwichenen Wasserstoffs nach Gleichung (25) errechnete NaBH₄-Menge subtrahiert, die nicht an der Reduktion teilgenommen hat und nicht mehr durch die Bestimmung des restlichen NaBH₄-Gehalts in der Reaktionslösung erfaßbar war, weil sie während der Reaktion zersetzt worden ist.

b) Für Versuche mit aktivierenden Zusätzen:

Es wurde analog a) verfahren, jedoch in das Seitenkölbchen an Stelle des reinen Lösungsmittels 0,52 mMol Zusatz - z. B. 70 mg AlCl₃ - eingewogen und in genau 5 cm³ Lösungsmittel gelöst.

III. Gasanalytische Versuche

1. Arbeitsvorschrift für die analytischen Reduktionsversuche (Versuche 14 - 128)

(a) (Versuch 27: Reduktion in Gegenwart von Mercuroxan). Etwa 230 mg NaBH₄ (Bayer; 5,3 mMol) wurden in den Hauptkolben, etwa 960 mg (5,2 mMol) p-Chlorbenzoesäureäthylester in ein Seitenkölbchen und etwa 142 mg (0,52 mMol) Mercuroxan in das zweite Seitenkölbchen der auf S. 28 abgebildeten Apparatur genau eingewogen. Anschließend wurde das Substrat im ersten Seitenkölbchen mit trockenem

Diglyme auf 2 cm^3 aufgefüllt und weitere 8 cm^3 trockenes Diglyme zum NaBH_4 im Hauptkolben gegeben. Nach Zugabe eines Magnetrührstäbchens in den Hauptkolben wurden die Schiffe der Apparatur gut mit Vakuum-Siliconfett (Wacker) durchgefettet, dann die Apparatur zur in Abb. 1, S. 28, gezeigten Ausgangsstellung geschlossen und durch dreimaliges abwechselndes Evakuieren und Einlassen von N_2 mit N_2 gefüllt. Bei Raumtemperatur wurde der Büretten-Anfangsstand abgelesen, der Magnetrührer in Bewegung gesetzt, das Seitenkölbchen mit dem Mercuroxan durch Drehen (evtl. bei etwas schräg gestellter Apparatur, um die Entleerung des Kölbchens zu erleichtern) in den Hauptkolben entleert, die Heizung in Betrieb genommen und danach das andere Seitenkölbchen mit der Substratlösung ebenfalls durch Drehen langsam in den Hauptkolben entleert. Die so hergestellte Reaktionslösung wurde 2 Stunden lang bei 60° gerührt, dann das Heizbad entfernt, bei Raumtemperatur der Büretten-Endstand abgelesen und der NaBH_4 -Restgehalt gasvolumetrisch in 1 cm^3 der Reaktionslösung bestimmt.

Analog wurde bei den Versuchen mit folgenden Zusätzen verfahren: (Nr. des Versuchs in Klammern); Cu (14), Cu^O -Phthalocyanin (18), Hg (23), $\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$ (40) und UCl_4 (45);

analog bei 50° mit Ge (53) und Sn (55);

analog mit Benzonitril an Stelle des Esters bei 75° mit Cu (28), Mercuroxan (35) und UCl_4 (52);

analog, auch mit Benzonitril an Stelle des Esters, in 8 Stunden bei 140° mit As (74, 89), $1/2\text{ As}_2\text{O}_3$ (75, 90), $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (F. 61 - 62° ; 78, 93), Sb (80, 95), Bi (87) und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (F. 78 - 79° ; 88, 100).

(b) Analog (a), jedoch durch Entleerung der Seitenkölbchen in umgekehrter Reihenfolge, so daß also der Zusatz nach dem Substrat in die Reaktionslösung gelangte, wurde bei den Versuchen mit folgenden Zusätzen verfahren: CuO (15), CuCl (16), CuCl_2 (17), ZnCl_2 (19), CdO (20), CdCl_2 (21), AgCl (22), HgO (24), $1/2(\text{HgCl})_2$ (25), HgCl_2 (26) und InCl_3 (43);

analog bei 50° mit SnCl_2 (56), PbCl_2 (60), TiCl_3 (62) und ZrCl_4 (65);

analog mit Benzonitril an Stelle des Esters bei 75° mit CuCl (29), CuCl₂ (30), ZnCl₂ (31), CdCl₂ (32), AgCl (33), HgCl₂ (34), InCl₃ (50), SnCl₂ (67), PbCl₂ (70), TiCl₃ (71) und ZrCl₄ (73);

analog mit Benzonitril an Stelle des Esters in 3 Stunden bei 75° mit Co (114), Ni (115), Pd (116), PtO₂ (117), 1/2 V₂O₅ (118), VCl₃ (119), CrCl₂ (120), CrCl₃ (121), MnCl₂ (124), FeCl₂ (125), FeCl₃ (126) und NiCl₂ (128);

analog in 8 Stunden bei 140° mit Sb(C₂H₅)₄J (83) und mit Benzonitril an Stelle des Esters mit BiCl₃ (99);

analog unter den in Tabelle X genannten unterschiedlichen Reaktionszeiten und -temperaturen in wäßrigem 70 %igem Äthanol bzw. in i-Propanol an Stelle von Diglyme mit As₂O₃ (101, 102), As(C₆H₅)₃ (105, 106) und P(C₆H₅)₃ (109);

analog mit Benzonitril an Stelle des Esters und in i-Propanol an Stelle von Diglyme in 6 Stunden bei 70° mit As₂O₃ (110) und As(C₆H₅)₃ (112).

(c) Analog (a), jedoch unter Zugabe von nur 6 cm³ trockenem Diglyme zum NaBH₄ in den Hauptkolben und Verwendung von 0,52 mMol Zusatz in Lösung in 2 cm³ trockenem Diglyme (hergestellt durch Auflösen einer genau gewogenen Menge Zusatz in einer entsprechend berechneten Menge an trockenem Diglyme), wurde bei den Versuchen mit folgenden Zusätzen verfahren:

1/2 [Al(C₂H₅)₃]₂ (Kp. 12 97 - 98°; 38), Al(C₂H₅)(OC₂H₅)Cl (Kp. 1 85°; 39), Al(i-C₄H₉)₃ (Kp. 0,1 45 - 55°; 41), Ga(C₂H₅)₃ (Kp. 11 36 - 37°; 42) und In(C₂H₅)₃ (Kp. 12 82 - 83°; 44);

analog bei 50° mit Sn(C₂H₅)₄ (Kp. 12 76-78°; 58) Sn(C₄H₉)₂-dilaurat (59), Pb(C₂H₅)₄ (61) und Ti(i-OC₃H₇)₄ (64);

analog mit Benzonitril an Stelle des Esters bei 75° mit 1/2 [Al(C₂H₅)₃]₂ (47), Al(C₂H₅)(OC₂H₅)Cl (48), Ga(C₂H₅)₃ (49), In(C₂H₅)₃ (51), Sn(C₄H₉)₂-dilaurat (69), MoCl₅ (122) und WCl₆ (123);

analog, auch mit Benzonitril an Stelle des Esters, in 8 Stunden bei 140° mit H₂AsC₆H₅ (77, 92), As(i-C₄H₉)₃ (Kp. 11 94-96°; 79, 94),

$\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Kp. $159 - 160^\circ$; 84, 97), $\text{OSb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Kp. $0,5$ $105 - 110^\circ$, Zers.; 85, 98) und $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}_2$ (86).

(d) Analog (a), jedoch unter Entleerung der Seitenkölbchen in umgekehrter Reihenfolge (wie (b)) und nach Präparierung der Zusätze (in Lösung) und des NaBH_4 analog (c), wurde in den Versuchen mit folgenden Zusätzen verfahren: BF_3 -Ätherat (36) und $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (37);

analog bei 50° mit GeCl_4 (Kp. 84° ; 54), SnCl_4 (Kp. 113° ; 57, 57a) und TiCl_4 (Kp. 136° ; 63);

analog mit Benzonitril an Stelle des Esters bei 75° mit BF_3 -Ätherat (46), GeCl_4 (66), SnCl_4 (68) und TiCl_4 (72);

analog mit Benzonitril an Stelle des Esters in 3 Stunden bei 75° mit CoCl_2 (127);

analog, auch mit Benzonitril an Stelle des Esters, in 8 Stunden bei 140° mit SbCl_3 (Kp. $186 - 188^\circ$; 81), SbCl_5 (82, 96) und AsCl_3 (Kp. 130° ; 76, 91);

analog unter den in Tabelle X genannten unterschiedlichen Reaktionszeiten und -temperaturen in wäßrigem 70 %igem Äthanol bzw. in i-Propanol an Stelle von Diglyme mit $\text{H}_2\text{AsC}_6\text{H}_5$ (103, 104) und mit $\text{OSb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (107, 108);

analog mit Benzonitril an Stelle des Esters und mit i-Propanol an Stelle von Diglyme in 6 Stunden bei 70° mit $\text{H}_2\text{AsC}_6\text{H}_5$ (111) und mit $\text{OSb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (113).

Die in den modifizierten Verfahren (c) und (d) verwendeten Lösungen der Zusätze haben wir folgendermaßen bereitet: In einen trockenen Kolben wurde 1,23 g (5,2 mmol) $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ eingewogen, mit trockenem Diglyme zu 20 cm³ gelöst und der Kolben gegen Luftfeuchtigkeit dicht verschlossen.

Ähnlich konnten wir mit $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ -dilaurat, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Br_2 und CoCl_2 verfahren.

Unter strengem Feuchtigkeitsausschluß präparierten wir auf gleiche Weise BF_3 -Ätherat, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, GeCl_4 , SnCl_4 , TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$,

SbCl_5 , AsCl_3 , MoCl_5 und WCl_6 .

Sicherheitshalber benutzten wir für luftempfindliche ($\text{H}_2\text{AsC}_6\text{H}_5$, $\text{As}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{OSb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) sowie luft- und feuchtigkeitsempfindliche ($[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) Organometallverbindungen dünnwandige Ampullen als Wägegefäße, die wir dann in einem trockenem Kolben unter N_2 in der aus dem Nettogewicht der Organometallverbindungen für eine 0,26 millimolare Lösung errechneten Lösungsmittelmenge zerschlugen. In diesen verdünnten Lösungen neigten diese Stoffe zwar an der Luft nicht mehr zu katastrophenhaften Reaktionen, drohten aber dennoch schnell zerstört zu werden wegen ihrer hohen Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und Wasser. Wir bewahrten sie daher im dicht verschlossenen Kolben unter N_2 auf und füllten unsere vorher mit NaBH_4 , Substrat und Lösungsmitteln laut Vorschrift versehene Apparatur vor dem Einbringen dieser Lösungen mit N_2 und beschickten dann das noch freie Seitenkölbchen unter langsamem N_2 -Strom. Für alle diese Beschickungen benutzten wir eine trockene Pipette mit Pipettenball, in der sich eine N_2 -Atmosphäre befand.

Die Auswertungen dieser gasanalytischen Versuche geschah durch Überschlagsrechnung nach Gleichung (32) und anschließender Subtraktion der in Nebenreaktionen verschwundenen NaBH_4 -Mengen; also auf ähnliche Weise wie für die Versuche 7 - 13 im einzelnen beschrieben wurde. Diese zu subtrahierenden NaBH_4 -Mengen errechneten sich - möglichst unter Berücksichtigung anorganischer Nebenreaktionen - aus den Volumina des während der jeweiligen Reaktion entwichenen Wasserstoffs nach Gleichung (25).

Diese 115 Versuche sind reine Informationsversuche, denen wir lediglich qualitative Aussagen darüber entnahmen, ob Reduktion stattgefunden hatte oder nicht, und ob großer H_2 -Verlust stattgefunden hatte oder nicht. Daher verzichteten wir auf die tabellarische Wiedergabe der ungefähr 1500 Meßwerte und auf weitere Diskussion der Vielzahl anorganischer Nebenreaktionen, die zum Teil auch Gegenstand anderer Untersuchungen sind.

Unsere qualitativen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen II - XII aufgeführt. Diese Tabellen enthalten auch Angaben über die Wasserstoff-Verluste der Reaktionslösungen und Literaturangaben über anorganische Nebenreaktionen, soweit diese untersucht sind.

2. Aufarbeitung der abreagierten Reaktionsgemische positiv verlaufener Analysenversuche

a) p-Chlorbenzylalkohol

(Aufarbeitung des Versuchs 45: Reduktion von p-Chlorbenzoesäureäthylester in Gegenwart von UCl_4):

Nach Abschluß des analytischen Versuchs wurde das Reaktionsgemisch mit 20 cm³ Eiswasser versetzt, dann der gasanalytisch untersuchte Teil aus dem Zerewitinoff-Kolben hinzugefügt (beide Male Gasentwicklung) und das schwach alkalische Gemisch mehrmals mit kleinen Ätherportionen ausgeäthert. Die vereinten Ätherauszüge wurden zweimal mit wenig Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne eingedampft (Diglyme reißt beim Destillieren etwas Produkt mit). Der ölige Rückstand wurde zur Entfernung eines Restes Diglyme zweimal aus sehr wenig niedrigsiedendem Petroläther umkristallisiert (Auskristallisation des Produkts bei -70°). Wir erhielten so 700 mg p-Chlorbenzylalkohol (F. $71-72^\circ$, Mischschmelzpunkt unverändert), das sind etwa 95 % der theoretisch möglichen Ausbeute.

Auf gleiche Weise wurden alle Aufarbeitungen der in Tabelle XIII genannten Versuche mit den ebenfalls dort genannten Ergebnissen vorgenommen.

Die p-Chlorbenzoesäure aus den Reaktionslösungen der Versuche 101, 103, 105, 107 und 109 isolierten wir aus der alkalischen wäßrigen Phase der Äther-Extraktion durch Ansäuern mit verdünnter H_2SO_4 , Sättigen der Lösung mit NaCl, mehrmalige Benzol-Extraktion, Einengen des Extrakts und Ausfällen mit Petroläther. So erhielten wir z. B. aus dem Reaktionsgemisch des Versuchs 109 (mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) 615 mg p-Chlorbenzoesäure (F. $241-243^\circ$, Mischschmelzpunkt unverändert); das sind etwa 76 % der als Ester eingesetzten Gesamtmenge.

b) Benzylaminhydrochlorid

(Aufarbeitung des Versuchs 127: Reduktion von Benzonitril in Gegenwart von CoCl_2):

Nach Abschluß des analytischen Versuchs wurde das Reaktionsgemisch unter Kühlung mit 20 cm^3 10%iger HCl zersetzt, dann der gasanalytisch untersuchte Teil aus dem Zerewitinoff-Kolben zugefügt und die saure Lösung ausgeäthert (Extrakt 1). Das Filtrat der wäßrigen Phase wurde unter Kühlung mit konz. NaOH stark alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Aus dem mit MgSO_4 getrockneten Ätherextrakt fiel beim Einleiten von trockenem HCl Benzylamin $\cdot\text{HCl}$, das wir aus absolutem Äthanol umkristallisierten. Wir erhielten so 321 mg Benzylamin $\cdot\text{HCl}$ (F. 240°); das sind etwa 43 % der theoretisch möglichen Ausbeute.

Auf gleiche Weise wurden alle Aufarbeitungen der in Tabelle XIV genannten Versuche mit den dort genannten Ergebnissen vorgenommen.

Aus Extrakt 1 isolierten wir nach Einengen des Äthers und Methanolzusatz durch Fällung mit saurer 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung in wäßrigem Methanol sehr wenig Benzaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon (F. $234\text{--}236^\circ$, Mischschmelzpunkt unverändert), das wir aus Äthylacetat umkristallisierten.

Der Nachweis für Benzaldehyd im Reaktionsgemisch der Versuche 31, 120, 121, 125, 126 und 128 geschah auf die gleiche Weise.

c) Natriumchlorid:

Aus der braunen Reaktionslösung des Versuchs 45 mit UCl_4 setzte sich beim Stehen nach Beendigung der Reaktion ein schmutzigweißer Niederschlag ab. Durch vorsichtiges Abgießen der Lösung und zweimaliges Dekantieren mit absolutem Äther blieb er als weißes Kristallisat im Kolben zurück. Das Kristallisat zeigte gelbe Flammenfärbung. Wir spülten die Kristalle mit wenig destilliertem Wasser in ein vorgeglühtes und gewogenes Wägeschiffchen, ließen das Wasser im Exsikkator eindunsten, trockneten 4 Stunden lang im Trockenschrank bei 130° und glühten schließlich 1 Stunde lang im elektrischen Ofen bei 500° (140°). Nach dem Glühen wog unser Niederschlag 89,4 mg.

Daß es sich um NaCl handelte, bewies neben der gelben Flammenfärbung Cl^- -Titration nach Fajans¹¹²⁾. Wir benutzten dazu eine Mikrobürette und n/10 AgNO_3 (f 0,9645). Die Lösung der 89,4 mg in 10 cm^3 destilliertem Wasser verbrauchte in Gegenwart von 2 Tropfen einer 0,2%igen Fluorescein-Lösung in Äthanol bis zum Umschlag nach hellrot $15,17\text{ cm}^3$ n/10 AgNO_3 . Das entspricht 51,9 mg Cl^- bzw. 94,9 % des theoretischen Cl^- -Gehalts von NaCl.

Auf gleiche Weise erhielten wir aus der violetten Reaktionslösung des Versuchs 63 mit TiCl_4 84,0 mg NaCl; bei der Cl^- -Titration verbrauchte es $14,42\text{ cm}^3$ n/10 AgNO_3 , entsprechend 49,4 mg Cl^- oder 96,2 % des theoretischen Cl^- -Gehalts von NaCl.

IV. Versuche zum Mechanismus

1. Versuche über Aluminiumchlorid als Zusatz

Versuch 129 (NaBH_4 und AlCl_3 in Diglyme; IR-Spektrum; Löslichkeiten; B_2H_6 -Entwicklung mit Äther):

13,4 g (0,1 Mol) AlCl_3 wurden unter Eiskühlung in 50 cm^3 trockenem Diglyme gelöst und unter strengem Feuchtigkeitsausschluß mit einer Lösung von 3,9 g (0,1 Mol) NaBH_4 (Schuchardt) in 120 cm^3 trockenem Diglyme vereinigt. Die Lösung wurde unter N_2 über eine Fritte abgesaugt und anschließend spektroskopiert in einem Doppelspalt-IR-Spektrographen (Nr. 86, Leitz, Wetzlar) mit NaCl-Prisma unter Verwendung einer NaCl-Küvette. Die Schichtdicke der spektroskopierten Lösung betrug 0,1 mm. Das Spektrum ist in Abb. 2 wiedergegeben.

Abb. 3 zeigt das IR-Spektrum einer Lösung von 401 mg NaBH_4 (Schuchardt) in 120 cm^3 trockenem Diglyme.

Zweimalige Extraktion der Lösung von AlCl_3 und NaBH_4 in Diglyme mit trockenem Petroläther (Kp. 40-60°) lieferte als schwere Phase 52 cm^3 farbloses Öl, von dem 1 cm^3 bei 18° und 728 mm Hg ($p_1 = 712,5\text{ mm Hg}$) in unserer Zerewitinoff-Apparatur $193\text{ cm}^3\text{ H}_2$ entwickelte. Das entspricht nach Gleichung (25) 73,5 mg NaBH_4 , also mehr als die Löslichkeit für NaBH_4 in Diglyme beträgt.

Dieses Öl war in 180 cm^3 absolutem Äther glatt löslich (in einem Dreihalskolben von 500 cm^3 Inhalt), fiel aber bei Zusatz von weiteren

20 cm³ absolutem Äther zum größten Teil wieder aus der Lösung aus. Die über dem ausgefallenen Öl stehende Ätherphase war hydridhaltig: In der Zerewitinoff-Apparatur bei 18° und 728 mm Hg entwickelte je 1 cm³ der Ätherlösung mit 2 cm³ Zersetzungssäure

unmittelbar nach dem klaren Absetzen der Phasen 14,0 cm³,
nach 1 Stunde 17,0 cm³,
nach 3 Stunden 21,4 cm³,
nach 5 Stunden 26,8 cm³,
nach 7 Stunden 28,2 cm³H₂.

(Die genannten H₂-Volumina sind korrigiert durch Subtraktion eines bei 18° dem mitentwickelten Äther- und Wasserdampfvolumen entsprechenden Volumens. - Wir ermittelten den zu subtrahierenden Volumenwert zu 5,7 cm³ durch Gasanalyse von 9,7 mg NaBH₄ (Schuchardt) unter 1 cm³ Äther mit 2 cm³ Zersetzungssäure, bei der wir statt 25,6 cm³ 31,3 cm³ erhielten. - Die Dampfdruck-Tabelle für reinen Äther in Landolt-Börnstein, Handbuch der Physikalischen Chemie, gilt unter unseren Bedingungen nicht).

Nach 24-stündigem Stehen dieser zweiphasigen Lösung spülten wir durch einstündiges langsames Einleiten von N₂ in die Gasphase des Dreihalskolbens diese über eine Schliffolive durch eine Glas-an-Glas-Leitung und eine leere, umgekehrt geschaltete kleine Waschflasche in eine kleine Waschflasche mit 6 cm³ 30 %iger H₂SO₄, in der sich beim Einleiten etwas Gas (H₂?) entwickelte. Danach setzten wir in einem Reagenzglas einem cm³ der 30 %igen H₂SO₄-Lösung 2 cm³ konz. H₂SO₄ und etwas CH₃OH zu. Beim Kochen des Gemischs und Entzünden der aus dem Glas entweichenden Dämpfe erschien nach einiger Zeit die grüne Flamme des B(OCH₃)₃.

Versuch 130 (NaBH₄ und AlCl₃ in Diglyme und Äther):

13,4 g (0,1 Mol) AlCl₃ wurden unter Eiskühlung in 50 cm³ trockenem Diglyme gelöst und mit einer Lösung von 5,1 g (0,13 Mol) NaBH₄ (Schuchardt) in 150 cm³ trockenem Diglyme vereinigt. Die Lösung wurde mit trockenem Petroläther (Kp. 40 - 60°) dreimal extrahiert und hinterließ ca. 87 cm³ farbloses Öl als schwere Phase. Das Öl wurde auf -20° gekühlt, in 160 cm³ auf -20° gekühltem absolutem

Äther gelöst und mit weiteren 90 cm³ absolutem Äther wieder gefällt. Der frisch bereitete Ätherextrakt wurde sofort analysiert.

Hydridbestimmung:

2 cm³ der Ätherlösung entwickelten bei 19° und 732 mm Hg in der Zerewitinoff-Apparatur mit 2 cm³ luftfrei gekochter, 15 %iger H₂SO₄ 24,6 cm³ Hydridwasserstoff. Das entspricht nach Gleichung (25) 4,68 mg NaBH₄/cm³ Ätherlösung oder 0,49 mMol H⁻/cm³.

Kontrollbestimmung: 25,3 cm³ H₂-Entwicklung, entsprechend 4,82 mg/cm³ oder 0,52 mMol/cm³.

(Das jeweils entwickelte Wasserstoff-Volumen wurde korrigiert durch Subtraktion eines bei 19° dem mitentwickelten Äther- und Wasserdampf entsprechenden Volumens. - Wir ermittelten den zu subtrahierenden Volumenwert zu 9,9 cm³ durch Gasanalyse von 7,1 mg NaBH₄ (Schuchardt) unter 2 cm³ Äther mit 2 cm³ der oben verwendeten Zersetzungssäure, wobei wir statt 18,4 cm³ 28,3 cm³ Volumen-Entwicklung erhielten -).

Borbestimmung:

Die abreagierte Lösung aus dem Zerewitinoff-Kolben wurde mit etwas verdünnter NaOH alkalisch gemacht, mit möglichst wenig (ca. 20 cm³) destilliertem Wasser in den Kolben einer Kjeldahl-Apparatur gespült und zunächst der Äther abdestilliert. Dann wurde unter Kühlung mit wenig verdünnter H₂SO₄ angesäuert und 5 cm³ konz. H₂SO₄ zugesetzt. Anschließend wurde zunächst das Wasser vorsichtig abdestilliert, bis sich H₂SO₄-Nebel im Destillierkolben zeigten. In den völlig erkalteten Kolben wurden 30 cm³ absolutes CH₃OH eingetropft, das Kühleraustrittsrohr in 10 cm³ einer etwa 1n NaOH in einem Erlenmeyerkolben getaucht und langsam destilliert. Die Destillation wurde mit 10 cm³ absolutem CH₃OH wiederholt. Das Destillat wurde in einer V2A-Schale vorsichtig auf dem Wasserbad zur Trockne eingedunstet und kurz über dem Bunsenbrenner gegläht. Der Rückstand wurde in einigen Tropfen 10 %iger HCl gelöst, die Lösung mit 6 cm³ destilliertem Wasser in einen Titrierkolben gespült, eine Minute lang zum Sieden erhitzt (um CO₂ zu vertreiben), mit n/10 NaOH in Gegenwart von Methylrot bis zum Umschlag nach gelb titriert und mit destilliertem Wasser auf un-

gefähr 10 cm^3 aufgefüllt. Schließlich wurden der Lösung 8 g Glycerin zugefügt und die Titration mit $n/10 \text{ NaOH}$ aus einer Mikrobürette gegen Phenolphthalein durchgeführt.

Wir verbrauchten $2,78 \text{ cm}^3 n/10 \text{ NaOH}$. Da aber 8 g Glycerin gegen Phenolphthalein $0,26 \text{ cm}^3 n/10 \text{ NaOH}$ verbrauchten, ist der wirkliche Verbrauch $2,52 \text{ cm}^3 n/10 \text{ NaOH}$. Das entspricht einem Bor-Gehalt unserer Ätherlösung von $1,37 \text{ mg/cm}^3$ oder $0,126 \text{ mMol/cm}^3$.

Kontrollbestimmung: $2,72 \text{ cm}^3 n/10 \text{ NaOH}$ -Verbrauch, entsprechend $1,47 \text{ mg/cm}^3$ oder $0,136 \text{ mMol/cm}^3$.

Aluminiumbestimmung:

Die Restlösung aus dem Kjeldahl-Kolben wurde mit etwas destilliertem Wasser verdünnt und mit NaOH auf pH 4 eingestellt. Dann wurden $4,5 \text{ cm}^3$ einer 5 %igen 8-Hydroxychinolinacetat-Lösung in Äthanol zugefügt. Es wurde auf dem Wasserbad erwärmt und unter Zutropfen von $2n$ Natriumacetat-Lösung bis zur schwachen Trübung die Fällung eingeleitet. Nach etwa weiteren 10 Minuten war die Fällung beendet. Es wurden noch $7 \text{ cm}^3 2n$ Natriumacetat-Lösung zugesetzt und der gelbe Niederschlag nach weiteren 30 Minuten Stehen auf dem Wasserbad über eine gewogene G4-Fritte abgesaugt. Der abgesaugte Niederschlag wurde mit je 10 cm^3 heißem Wasser viermal gewaschen und vier Stunden lang bei 130° getrocknet.

Die Auswaage betrug $122,6 \text{ mg}$ Oxinat. Das entspricht $3,6 \text{ mg Al/cm}^3$ Ätherlösung oder $0,133 \text{ mMol/cm}^3$.

Kontrollbestimmung: Auswaage $117,1 \text{ mg}$, entsprechend $3,44 \text{ mg/cm}^3$ oder $0,127 \text{ mMol/cm}^3$.

Chloridbestimmung:

Eine Probe von 5 cm^3 unserer Ätherlösung wurde unter Eiskühlung durch Zutropfen von 10 cm^3 destilliertem Wasser zersetzt und der Äther auf dem Wasserbad verdunstet. Die heiße Lösung wurde mit $12 \text{ cm}^3 n/10 \text{ NaOH}$ annähernd, dann durch Zusatz einiger weiterer Tropfen $n/10 \text{ NaOH}$ möglichst genau neutralisiert, eine kleine Menge Al(OH)_3 abfiltriert und viermal mit je 5 cm^3 heißem destilliertem Wasser nachgewaschen. Das kalte Filtrat wurde nach Mohr¹¹²⁾ unter Zu-

satz von 2 cm^3 einer neutralen 5 %igen KCrO_4 -Lösung mit $n/10\text{ AgNO}_3$ (f 0,9645) bis zu bleibender Rotbraunfärbung titriert.

Wir verbrauchten $21,2\text{ cm}^3$ Maßlösung. Das entspricht $14,56\text{ mg Cl}^-/\text{cm}^3$ Ätherlösung oder $0,41\text{ mMol/cm}^3$.

Kontrollbestimmung: $20,5\text{ cm}^3$ $n/10\text{ AgNO}_3$ -Verbrauch, entsprechend $14,0\text{ mg/cm}^3$ oder $0,395\text{ mMol/cm}^3$.

Demnach ist das Verhältnis $\text{H:B:Al:Cl} = 0,49:0,126:0,133:0,41$. Das entspricht einer stöchiometrischen Zusammensetzung von $(\text{Na})\underline{\text{BH}}_{3,89} \cdot \text{Al}_{1,05}\text{Cl}_{3,08}$. Die Probebestimmungen ergeben das Verhältnis $\text{H:B:Al:Cl} = 0,52:0,136:0,127:0,395$, dem die Formel $(\text{Na})\underline{\text{BH}}_{3,83} \cdot \text{Al}_{0,94}\text{Cl}_{2,91}$ entspricht.

Die restliche Ätherlösung, ca. 220 cm^3 , dampften wir in einer Destillationsapparatur ein. Der Destillationskolben befand sich dabei in einem Kühlbad von -10° , die Vorlage in einem Trockeneis-Aceton-Bad. Wir arbeiteten ohne Siedekapillare zunächst mit vorsichtig geregeltem Wasserstrahlvakuum und nach Abdunsten der niedriger siedenden Bestandteile bei niedrigerem Druck und schließlich bei $0,02\text{ mm Hg}$. Wir erhielten 612 mg grauschwarzen, halbfesten Rückstand, der mit CH_3OH und konz. H_2SO_4 noch Bor-Reaktion zeigte.

Versuch 131 (Cyclohexen und $\text{NaBH}_4 + \text{AlCl}_3$ in Diglyme-Äther):

In einem Dreihalskolben (500 cm^3) mit Rührer und Rückflußkühler wurden $13,4\text{ g}$ ($0,1\text{ Mol}$) AlCl_3 unter Eiskühlung in 50 cm^3 trockenem Diglyme gelöst und mit einer Lösung von $5,1\text{ g}$ ($0,13\text{ Mol}$) NaBH_4 (Schuchardt) in 150 cm^3 trockenem Diglyme vereinigt. Die Lösung wurde zweimal mit trockenem Petroläther extrahiert, das ausgefallene Öl unter Rühren mit 200 cm^3 absolutem Äther versetzt. Anschließend wurden 37 g ($0,45\text{ Mol}$) Cyclohexen (Kp. 83°) unter Rühren innerhalb 10 Minuten zugetropft und das Gemisch 3 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Danach wurde die Ätherlösung vom weißen festen Bodenkörper in einen Kolben (1000 cm^3) mit Rückflußkühler abgegossen. Durch den Kühler wurden 400 cm^3 Propionsäure langsam zugesetzt und das Gemisch 3 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Äther, Produkt und etwas Propionsäure wurden dann abdestilliert und das Destillat zweimal

mit 5 %iger Sodalösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Die mit MgSO_4 getrocknete Ätherlösung wurde über eine 50 cm lange Raschig-Kolonne durch Destillation vom Äther befreit, danach gingen ohne Kolonne bei Kp. $80 - 81^\circ$ 24,2 g Cyclohexen über, das sind 64 % der theoretisch möglichen Ausbeute.

5 ml des Produkts zeigten bei Gaschromatographie (Modell 116 von Perkin-Elmer, mit Thermistorendetektor) über eine T-Säule (2m Oxydipropionitril-(β , β') auf Kieselgur) mit der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases H_2 von 230 ml/Min. bei 2 atü, 76° und Empfindlichkeit 32 eine Retentionszeit von 0,9 Minuten, entsprechend einem Retentionsvolumen von 206 ml, ebenso authentisches Cyclohexan. Cyclohexen war im Produkt kaum noch vorhanden. - Authentisches Cyclohexen zeigte bei gleichen Bedingungen 1,6 Minuten Retentionszeit, entsprechend einem Retentionsvolumen von 367 ml.

2. Versuche über As- und Sb-Verbindungen als Zusätze

Versuch 132 (p-Chlorbenzoesäureäthylester und AsH_3):

Ein Gasentwickler bestehend aus einem Dreihalskolben (500 cm^3) mit N_2 -Einleitungsrohr, verschließbarem Tropftrichter mit Druckausgleichsbügel und Rückflußkühler wurde vom Kühlerende aus über Schliffolive und angeschmolzenes Glasrohr (als Einleitungsrohr ausgebildet) mit einem Dreihalskolben (250 cm^3) verbunden. Die Gasableitung aus dem Rückflußkühler des zweiten Kolbens wurde durch eine umgekehrt angeschlossene, leere Waschflasche und durch eine 6 g Na_2O_2 in Wasser enthaltende Waschflasche geführt, um aus der Apparatur austretendes AsH_3 , dessen Einatmung auch nur in Spuren das Leben schwer bedroht, zu zerstören und zu binden.

In den zweiten Kolben wurde eine Lösung von 2,3 g p-Chlorbenzoesäureäthylester (n_D^{20} 1,5267) in 80 cm^3 Ligroin gegeben, in der gesamten Apparatur ein langsamer N_2 -Strom eingestellt, im ersten Kolben 3 g (75 mMol) LiAlH_4 in 80 cm^3 absolutem Äther suspendiert, der Kolben mit einem Eis-Wasser-Bad umgeben und durch langsames Zutropfen von 50 cm^3 einer Lösung von 9,2 g (50 mMol) AsCl_3 in 100 cm^3 absolutem Äther innerhalb von 2 Stunden (aus dem nach außen ver-

schlossenen Tropftrichter) AsH_3 entwickelt, das vom N_2 -Strom in den zweiten Kolben transportiert wurde und sich teilweise in der Ligroinlösung auflöste. 14 Stunden nach Beendigung des Zutropfens wurde der Rest der AsCl_3 -Lösung innerhalb einer Stunde unter erneuter Eis-Wasser-Kühlung zugetropft und der zweite Kolben 4 Stunden lang gekocht. Danach wurde zur Beendigung des Versuchs mit Hilfe einer am Ausgang der Abgasleitung angeschlossenen Wasserstrahlpumpe 20 Minuten lang in mäßigem Strom Luft durch die ganze Apparatur gesaugt.

Eindampfen der Ligroinlösung über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonnen hinterließ 2,1 g p-Chlorbenzoesäureäthylester mit dem Brechungsindex n_D^{20} 1,5255.

Versuch 133 (p-Chlorbenzoesäureäthylester und $\text{H}_2\text{AsC}_6\text{H}_5$):

Eine Lösung von 870 mg (4,7 mMol) p-Chlorbenzoesäureäthylester in 20 cm^3 absolutem Benzol wurde mit 3 Tropfen Eisessig dotiert und unter strengstem Luftausschluß in einen Kolben (50 cm^3) mit 2,19 g (14,2 mMol) $\text{H}_2\text{AsC}_6\text{H}_5$ unter N_2 geschüttet und gut vermischt. Das Reaktionsgemisch wurde im luftdicht verschlossenen Kolben 7 Tage lang bei Raumtemperatur aufbewahrt, dann 4 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, in 40 cm^3 Benzol über 5 %iger wäßriger NaHCO_3 -Lösung gegossen und noch zweimal mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen.

Eindampfen der mit MgSO_4 getrockneten Benzol-Phase ergab ca. 600 mg p-Chlorbenzoesäureäthylester (n_D^{20} 1,5249).

Nach Ansäuern des NaHCO_3 -Auszuges auf pH 4 fielen nach einiger Zeit und weiter nach Einengen im ganzen 1,26 g eines kristallinen Produkts, das nach Umkristallisieren aus CH_3CN keinen Schmelzpunkt zeigte, und dessen C- und H-Gehalt dem des Hydrats der Phenylarsonsäure entsprach:

C 32,8 %; H 4,0 % (berechnet für $\text{C}_6\text{H}_7\text{AsO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, M. 220);

Analyse: C 32,87; H 3,72.

Benzol-Extraktion der restlichen Mutterlauge und Eindampfen des mit MgSO_4 getrockneten Extraktes ergab sehr wenig dunkelbraunes Öl, das nach Übergießen mit niedrigsiedendem Petroläther und Kühlung des Gemisches auf -20° langsam kristallisierte. Die ziemlich schwierige Rei-

nigung erfolgte durch Umkristallisation aus Benzol-Petroläther unter Kochen mit A-Kohle, dann aus wenig Wasser. Die sehr kleine Menge Produkt hatte den Schmelzpunkt F. 153 - 154°.

Versuch 134 (p-Chlorbenzoesäureäthylester und NaBH_4 in 70 %igem Äthanol):

Unter Modifizierung der Versuchsvorschrift von K. Kindler (über Esterverseifung, 1926) ¹³⁸⁾ wogen wir in einen Meßkolben (100 cm^3) 11 g p-Chlorbenzoesäureäthylester ein, setzten etwas wäßriges 70 %iges Äthanol und eine Lösung von 2,3 g NaBH_4 (Bayer) in 60 cm^3 70 %igem Äthanol zu und füllten den Kolben bis zur Marke mit Lösungsmittel auf. Der Kolbeninhalt wurde gut durchgemischt und der Kolben in ein auf 40° stehendes Wasserbad getaucht. Alle 30 Minuten entnehmen wir dieser Lösung 10 cm^3 , die wir durch Eingießen in 60 cm^3 eisgekühlte $n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$ und Rücktitration mit $n/10 \text{ NaOH}$ gegen Phenolphthalein analysierten.

Die Verseifungsrate errechnete sich aus dem Verbrauch an $n/10 \text{ NaOH}$ minus Nullwert ($0,6 \text{ cm}^3$; denn 10 cm^3 einer Lösung von 2,3 g NaBH_4 (Bayer) auf 100 cm^3 70 %igen wäßrigen Äthylalkohol verbrauchten bis zur Neutralisation $59,4 \text{ cm}^3 n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$ = Gesamtalkaligehalt) in cm^3 multipliziert mit 100 und dividiert durch den Gesamtalkaligehalt in $\text{cm}^3 n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Nachstehende Tabelle zeigt den zeitlichen Verlauf der Verseifung:

Zeit h	$n/10 \text{ NaOH}$ cm^3	Verseifungsrate %
0	0,6	-
0,5	2,0	2,36
1	3,3	4,54
1,5	4,6	6,73
2	6,0	9,10

Versuch 135 (p-Chlorbenzoesäureäthylester und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 70 %igem Äthanol):

In einer Lösung von 3,7 g (20 mMol) p-Chlorbenzoesäureäthylester

(n_D^{20} 1,5267) in 34 cm³ wäßrigem 70 %igem Äthanol wurden 525 mg (2 mMol) $P(C_6H_5)_3$ gelöst und die Lösung 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von 40 cm³ Wasser wurde dreimal ausgeäthert. Eindampfen des mit $MgSO_4$ getrockneten Ätherextraktes lieferte 3,15 g p-Chlorbenzoesäureäthylester mit dem Brechungsindex n_D^{20} 1,5270.

Versuch 136 ($(C_2H_5)_3Sb$ -di-(p-chlor)-benzoat und $NaBH_4$):

In Diglyme:

In den Hauptkolben unserer in Abb. 1 gezeigten Apparatur wurden 114 mg (2,64 mMol) $NaBH_4$ (Bayer) eingewogen und in 8 cm³ trockenem Diglyme gelöst. In ein Seitenkölbchen wurde 675 mg (1,3 mMol) $(C_2H_5)_3Sb$ -di-(p-chlor)-benzoat eingewogen und in 2 cm³ trockenem Diglyme gelöst. Es wurde weiter verfahren wie die Vorschrift für die Versuche 14 - 128 beschreibt, jedoch ohne Zusatz (das zweite Seitenkölbchen blieb leer). Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden lang bei 120° gerührt, wobei kaum H_2 entwickelt wurde. Die Lösung enthielt nach Abschluß des Versuchs noch 110,6 mg $NaBH_4$ (Bayer); wie aus der Analyse in der Zerewitinoff-Apparatur hervorging.

In wäßrigem 70 %igem Äthanol:

Analog unter Verwendung von 70 %igem Äthanol an Stelle von Diglyme. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden lang bei 55° gerührt, wobei 261 cm³ H_2 entwickelt wurden. Dieses H_2 -Volumen entsprach gemäß Gleichung (25) bei 18° und 724 mm Hg Atmosphärendruck 110,8 mg $NaBH_4$ (Bayer), also etwa dem gesamten Anfangsgehalt an Hydrid.

Herstellung von $(C_2H_5)_3Sb$ -di-(p-chlor)-benzoat:

Eine Lösung von 2,1820 g (10,4 mMol) $Sb(C_2H_5)_3$ in 40 cm³ Tetrahydrofuran (hergestellt durch Zerschlagen einer Ampulle mit dem $Sb(C_2H_5)_3$ im Lösungsmittel unter N_2) wurde unter strengem Luftaustausch innerhalb 30 Minuten bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 3,5 g (22,2 mMol) p-Chlorbenzoesäure (F. 244°) in 50 cm³ Tetrahydrofuran getropft, das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten unter Rückfluß gekocht und in 300 cm³ Wasser gegossen. Es schied sich ein gelbes Öl ab, das abdekantiert und in niedrigsiedendem Petroläther gelöst wurde. Die Petrolätherlösung wurde filtriert, mit Wasser ge-

waschen, mit MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Als Rückstand erhielten wir 3,43 g Öl, das schnell durchkristallisierte. Nach Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran-Wasser hatte das Produkt den Schmelzpunkt F. $86 - 89^\circ$. Die Ausbeute betrug für $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}$ -di-(chlor)-benzoat berechnet 63 % der theoretisch möglichen Menge.

Analyse:

berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Sb}$ (M. 520,01): C 46,42 %; H 4,45 %;
gefunden : C 46,66 %; H 4,53 %.

Bei der Spaltung von 1,04 g (2 mMol) der Verbindung durch 8-stündiges Erhitzen mit 20 cm^3 HBr-Eisessig (D. $20_{1,34}$) im Bombenrohr auf 120° , Eindampfen im Vakuum, Auswaschen des resultierenden Öls mit Petroläther und Absaugen wurden 274 mg (85 %) p-Chlorbenzoesäure (F. 243° , umkristallisiert aus Benzol-Petroläther, Mischschmelzpunkt unverändert) erhalten. Das Petroläther-Filtrat wurde mit Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Die 682 mg ölige Rückstand kristallisierten durch beim Eintauchen in eine Eis-Kochsalz-Mischung. Das Kristallisat schmolz bei -12 bis -10° . Nach Löwig und Schweizer hat $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbBr}_2$ diesen Schmelzpunkt ¹²⁹⁾. Demnach entstand diese Verbindung hier zu 92 % der theoretisch möglichen Menge.

Versuch 137 $((i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{As-di-(p-chlor)-benzoat (?)}$ und NaBH_4):

Es wurde analog Versuch 136 in Diglyme verfahren unter Verwendung von 112,3 mg (2,6 mMol) NaBH_4 (Bayer) und 652 mg (1,17 mMol) $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{As-di-(p-chlor)-benzoat}$. Es wurde sehr wenig H_2 entwickelt. Die Lösung enthielt nach Abschluß des Versuchs noch 106 mg NaBH_4 (Bayer).

Herstellung von $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{As-di-(p-chlor)-benzoat}$:

Eine Lösung von 1,7041 g (7 mMol) $\text{As}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ in 40 cm^3 Tetrahydrofuran (hergestellt durch Zerschlagen einer Ampulle mit dem $\text{As}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ im Lösungsmittel unter N_2) wurde unter strengem Luftausschluß innerhalb 30 Minuten bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 2,7 g (17 mMol) p-Chlorbenzoesäure in 35 cm^3 Tetrahydrofuran getropft, das Reaktionsgemisch weiter 30 Minuten unter Rückfluß gekocht und

in 300 cm³ Wasser gegossen. Es schied sich ein gelbes Öl ab, das abdekantiert und in niedrigsiedendem Petroläther gelöst wurde. Die Petrolätherlösung wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingedampft zu 710 mg öligem Produkt 18 % Ausbeute an (i-C₄H₉)₃As-di-(p-chlor)-benzoat (?) .

3. Versuche über ZnCl₂ und CoCl₂ als Zusätze

Versuch 138 (CH₃CN und NaBH₄ in Gegenwart von ZnCl₂):

In den Hauptkolben unserer in Abb. 1 gezeigten Apparatur wurden 339 mg (10,4 mMol) CH₃CN (Kp. 82°) eingewogen, in 2 cm³ trockenem Diglyme gelöst und 72 mg (0,52 mMol) ZnCl₂ zugefügt. Auf die beiden Seitenkölbchen wurde eine Lösung von 261 mg (6 mMol) NaBH₄ (Bayer) in 8 cm³ trockenem Diglyme verteilt und der Versuch weiter vorbereitet, wie für die Versuche 14 - 128 beschrieben ist. Dann wurde der Hauptkolben unter Rühren auf 75° geheizt. Diese Temperatur wurde nach Entleeren der beiden Seitenkölbchen in den Hauptkolben noch 4 Stunden lang beibehalten und anschließend das in der Lösung noch vorhandene Hydrid bestimmt.

Analog verfahren wir in den Versuchen 139 bzw. 140 unter Verwendung von 424 mg (5,2 mMol) Succindinitril bzw. 661 mg Phthalodinitril an Stelle von CH₃CN und in Versuch 141 unter Verwendung von 670 mg Phthalodinitril an Stelle von CH₃CN und Dimethylformamid an Stelle von Diglyme.

Die Versuche 142 - 145 führten wir analog den entsprechenden vorstehenden Versuchen durch unter Verwendung von 67 mg CoCl₂ an Stelle des ZnCl₂.

Die durch Gasanalyse bestimmte Hydridaufnahme der einzelnen Substrate ist in Tabelle XV genannt. Die Reaktionslösungen der Versuche 141 und 145 enthielten kein säureempfindliches Hydrid mehr, rochen aber kräftig nach Dimethylamin (wegen Hydrogenolyse des Dimethylformamids?), so daß gasanalytische Bewertung nicht möglich ist.

Natriumchlorid:

Beim Stehen setzte sich aus der dunkelroten Reaktionslösung nach Be-

endigung des Versuchs 140 eine kleine Menge weißer Niederschlag ab, der sich als NaCl erwies. Durch Dekantieren mit absolutem Äther, Trocknen und Glühen (500°) erhielten wir 42,7 mg; identifiziert durch gelbe Flammenfärbung und Cl^- -Titration nach Fajans¹¹²⁾ (Verbrauch von $7,43 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ AgNO}_3$, entsprechend 25,4 mg Cl^- oder 97,6 % des theoretischen Cl^- -Gehalts von NaCl).

Versuch 146 (Benzonitril und NaBH_4 in Gegenwart von ZnCl_2 in Dioxan): 10,3 g (0,1 Mol) Benzonitril wurden in einem Dreihalskolben (250 cm^3) mit Rührer und Rückflußkühler in 130 cm^3 absolutem Dioxan gelöst. Es wurden 1,4 g (0,01 Mol) ZnCl_2 zugefügt und anschließend unter Rühren bei 60° 4,35 g (0,12 Mol) NaBH_4 (Bayer) in den Kolben gefüllt. Die weiße Suspension wurde 5 Stunden lang gerührt und unter Rückfluß gekocht. Danach destillierten wir ca. 90 cm^3 Dioxan ab, zersetzten das Reaktionsgemisch mit 150 cm^3 eiskalter 10 %iger HCl unter Eiskühlung und ätherten die saure Lösung dreimal mit je 50 cm^3 Äther aus. Aus dem mit Na_2SO_4 getrockneten Ätherextrakt erhielten wir durch Eindampfen und Destillation 9,6 g, also fast alles eingesetzte Benzonitril (Kp. 189 - 191°) zurück.

Versuch 147 (Benzonitril und NaBH_4 in Gegenwart von ZnCl_2 in Tetrahydrofuran):

Wir verfahren analog vorstehendem Versuch, setzten jedoch das NaBH_4 bei 40° zu. 9,85 g Benzonitril wurden dabei zurückgewonnen.

Versuch 148 (p-Chlorbenzoesäureäthylester und NaBH_4 in Gegenwart von 5 Mol-% ZnCl_2 und 20 Mol-% Benzonitril):

1,03 g (0,01 Mol) Benzonitril wurden in einem Dreihalskolben (250 cm^3) mit Rührer und Rückflußkühler in 70 cm^3 trockenem Diglyme gelöst. Es wurden 340 mg (2,5 mMol) ZnCl_2 zugefügt, anschließend unter Rühren bei 60° 2,82 g (65 mMol) NaBH_4 (Bayer) in den Kolben gefüllt und innerhalb 5 Minuten eine Lösung von 9,3 g p-Chlorbenzoesäureäthylester in 10 cm^3 trockenem Diglyme zugetropft. Es wurde 3 Stunden lang bei 60° weitergerührt und dann das gelbe Gemisch in 200 cm^3 Eiswasser gegossen. Die nach Benzonitril riechende trübe Lösung wurde dreimal mit je 50 cm^3 Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wurde zwei-

mal mit n/100 HCl ausgewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert. Bei Kp. $_{12} 115 - 118^\circ$ gingen schließlich ohne Kolonne 7,6 g p-Chlorbenzoesäureäthylester über, aus dem wir durch Lösen in etwas Petroläther und Kühlen auf -70° keinen p-Chlorbenzylalkohol isolieren konnten. Im Destillationskolben verblieb wenig harzartiger Rückstand, der ebenfalls keinen p-Chlorbenzylalkohol enthielt.

Aus den 7,6 g Ester erhielten wir nach 2-stündigem Verseifen durch Kochen mit 40 cm^3 2n 80 % äthanolischer NaOH unter N_2 , Ätherextraktion (der mit Na_2SO_4 getrocknete Extrakt hinterließ keinen Verdampfungsrückstand), Ansäuern der extrahierten Lösung gegen Kongo-Papier, NaCl-Sättigung, viermalige Benzol-Extraktion und Eindampfen des mit Na_2SO_4 getrockneten Benzolextraktes 6,3 g p-Chlorbenzoesäure (F. 243°).

Versuch 149 (p-Chlorbenzoesäureäthylester und NaBH_4 in Gegenwart von 5 Mol-% ZnCl_2 und 20 Mol-% Phthalodinitril):

Es wurde analog vorstehendem Versuch verfahren, jedoch mit 1,3 g (0,1 Mol) Phthalodinitril an Stelle von Benzonitril. Wir erhielten 8,3 g p-Chlorbenzoesäureäthylester zurück, den wir zu 6,6 g p-Chlorbenzoesäure verseiften. Auch aus diesem Versuch konnten wir keinen p-Chlorbenzylalkohol isolieren.

V. Präparative Reduktionsversuche in Gegenwart von Aluminiumchlorid

1. Versuch 150 (Reduktionsversuch von p-Chlorbenzoesäureäthylester in Äther):

In einem Dreihalskolben (250 cm^3) mit Rührer und Rückflußkühler wurden 2,3g (17 mMol) AlCl_3 eingewogen und unter Eiskühlung in 100 cm^3 absolutem Äther suspendiert. Dann wurden unter Rühren 2,6 g (60 mMol) NaBH_4 (Bayer) in den Kolben geschüttet und bei Rückflußtemperatur 9,2 g (50 mMol) p-Chlorbenzoesäureäthylester gelöst in 20 cm^3 absolutem Äther innerhalb 10 Minuten zugetropft. Nach 4-stündigem Kochen unter Rückfluß wurde der Äther abdestilliert, vorsichtig unter Eiskühlung 100 cm^3 Eiswasser in den Kolben gegeben und mit Äther

extrahiert. Der mit Wasser gewaschene und mit Na_2SO_4 getrocknete Ätherextrakt hinterließ beim Eindampfen ein Öl. Nach 2-stündigem Verseifen dieses Öls mit 50 cm^3 2n 80 % äthanolischer NaOH unter N_2 erhielten wir durch Ätherextraktion und Eindampfen des zweimal mit Wasser gewaschenen und mit Na_2SO_4 getrockneten Ätherextrakts 1,7 g p-Chlorbenzylalkohol (F. 72°), das sind 24 % der theoretisch möglichen Ausbeute. Aus der extrahierten Verseifungslösung isolierten wir auf die im Versuch 148 beschriebene Weise 5,4 g p-Chlorbezoesäure (F. $240 - 244^\circ$), das sind 69 % der als Ester eingesetzten Säure.

2. Aromatisch gebundene funktionelle Gruppen

2.1) Versuche nach Verfahren A (bei 40°)

a. Ester

Versuch 153 (Reduktion von p-Chlorbenzoesäureäthylester):

In einem Dreihalskolben (250 cm^3) mit Rührer und Rückflußkühler wurden 1,4 g (10 mMol) AlCl_3 eingewogen und unter Eiskühlung in 35 cm^3 trockenem Diglyme gelöst. In die Lösung wurde 5,2 g ($0,12 \text{ Mol}$) festes NaBH_4 (Bayer) geschüttet und Rührer und Heizung in Betrieb genommen. Nach halbstündigem Rühren bei $30 - 35^\circ$ wurden der öligen Suspension 200 cm^3 absoluter Äther zugesetzt und nach weiteren 15 Minuten eine Lösung von 18,5 g ($0,1 \text{ Mol}$) p-Chlorbenzoesäureäthylester in 20 cm^3 absolutem Äther so langsam (innerhalb ca. 45 Minuten) zugetropft, daß die Reaktion nicht zu heftig wurde. Anschließend wurde noch 90 Minuten lang unter Rückfluß gekocht, der Äther abdestilliert, vorsichtig unter Eiskühlung 200 cm^3 Eiswasser in den Kolben gegeben, dreimal mit je 50 cm^3 Äther extrahiert und der gesamte Ätherauszug zweimal mit Wasser gewaschen. Beim Eindampfen der mit Na_2SO_4 getrockneten Ätherlösung blieb ein Öl zurück (p-Chlorbenzylalkohol in etwas Diglyme), das beim Kristallisieren aus Wasser 13,9 g (97 %) p-Chlorbenzylalkohol (F. 72° , Nadeln) ergab.

Analog erhielten wir im Versuch 158 aus 19,5 g ($0,1 \text{ Mol}$) p-Nitrobenzoesäureäthylester (F. 57°) unter Verwendung von 4,7 g ($0,035 \text{ Mol}$) AlCl_3 15 g (98 %) p-Nitrobenzylalkohol, F. $92 - 93^\circ$ (Wasser); und im Versuch 161 aus 15 g ($0,1 \text{ Mol}$) Benzoesäureäthylester (Kp. $121,04 - 106^\circ$) unter Verwendung von 1,62 g (12 mMol) AlCl_3 und Aufarbeitung nach

Zersetzung wie vorstehend durch Destillation 9,6 g (89 %) Benzylalkohol, Kp.₂₀ 100 - 102° (3.5-Dinitrobenzoat, F. 113°).

b. p-Chlorbenzoesäureanhydrid

Analog a, jedoch unter Zusatz des Substrats spatelweise in fester Form, erhielten wir in den Versuchen 151 bzw. 152 aus 14,8 g (0,05 Mol) p-Chlorbenzoesäureanhydrid (F. 192 - 193°, aus Benzol) unter Verwendung von 13,4 g (0,1 Mol) und Aufarbeitung durch Zersetzung mit 1n NaOH an Stelle von Wasser bzw. 1,34 g (0,01 Mol) AlCl₃ 13,4 g (94 %) bzw. 12,8 g (90 %) p-Chlorbenzylalkohol, F. 72° (Wasser).

c. Säuren und Na-Salze

Analog b erhielten wir in den Versuchen 154 bzw. 155 bzw. 156 aus 15,7 g (0,1 Mol) p-Chlorbenzoesäure und 8,7 g (0,2 Mol) NaBH₄ (Bayer) unter Verwendung von 1,36 g (0,01 Mol) bzw. 4,7 g (0,035 Mol) bzw. 13,4 g (0,1 Mol; Aufarbeitung durch Zersetzung mit 1n NaOH an Stelle von Wasser) AlCl₃ 6,7 g (47 %) bzw. 9,5 g (67 %) bzw. 7,7 g (54 %) p-Chlorbenzylalkohol, F. 72°; und durch Ansäuern der bei der Ätherextraktion zurückgebliebenen wäßrigen Phase, Sättigen mit NaCl, zweimalige Benzolextraktion und Eindampfen der mit Na₂SO₄ getrockneten Benzol-Lösung 7,6 g (48,5 %) bzw. 4,1 g (26 %) bzw. 4,6 g (30 %) unveränderte p-Chlorbenzoesäure, F. 242 - 244° (Benzol-Petroläther).

Analog erhielten wir im Versuch 159 aus 16,7 g (0,1 Mol) p-Nitrobenzoesäure (F. 240°) unter Verwendung von 4,7 g (0,035 Mol) AlCl₃ 11 g (72 %) p-Nitrobenzylalkohol, F. 92 - 93° (Wasser), und durch Ansäuern der wäßrigen Phase 3,7 g (22 %) unveränderte p-Nitrobenzoesäure, F. 238 - 240°; und im Versuch 162 aus 12,2 g (0,1 Mol) Benzoesäure (F. 121°) 8,2 g (76 %) Benzylalkohol, Kp.₂₀ 100 - 102° (3.5-Dinitrobenzoat, F. 113°), und 1,33 g (11 %) Benzoesäure, F. 121° (Wasser).

Analog erhielten wir unter Verwendung von 4,7 g (0,035 Mol) AlCl₃ im Versuch 157 aus 17,9 g (0,1 Mol) Na-p-Chlorbenzoat 15 g (96 %) p-Chlorbenzoesäure, F. 243 - 244°; und im Versuch 160 aus 18,9 g (0,1 Mol) Na-p-Nitrobenzoat 16,1 g (96,5 %) p-Nitrobenzoesäure, F. 238 - 240°, zurück.

d. Benzonitril

Analog a erhielten wir in den Versuchen 170 bzw. 171 (unter Verwendung von 4,7 g (0,035 Mol) AlCl_3) aus 10,3 g (0,1 Mol) Benzonitril, jedoch durch Zersetzung mit 100 cm³ eiskalter 10 %iger HCl unter Eiskühlung, Filtrieren, Ausäthern der sauren Lösung zur Abtrennung unveränderten Benzonitrils, Alkalisieren der wäßrigen Phase mit konz. NaOH unter wirksamer Kühlung, Ausäthern mit je 40 cm³ Äther, scharfes Trocknen des Ätherextraktes mit Na_2SO_4 und Einleiten eines trockenen HCl-Stromes 6,3 g (44 %) bzw. 10,3 g (72 %) Benzylaminhydrochlorid, F. 236 - 240° (absolutes Äthanol).

2.2) Versuche nach Verfahren B (bei -10°)

a. Ester

Versuch 173 (Reduktion von p-Chlorbenzoesäureäthylester):

In einem Dreihalskolben (250 cm³) mit Rührer und Rückflußkühler wurden 1,36 g (0,01 Mol) AlCl_3 eingewogen und unter Eiskühlung in 35 cm³ Diglyme gelöst. In die Lösung wurde 5,2 g (0,12 Mol) festes NaBH_4 (Bayer) geschüttet, der Rührer in Betrieb genommen und das Gemisch mit einem wäßrigen Eis-Kochsalz-Gemisch auf -10° gekühlt. Nach halbstündigem Rühren bei -10° bis -15° wurden der öligen Suspension 200 cm³ absoluter Äther zugesetzt und sofort unter Rühren eine Lösung von 18,5 g (0,1 Mol) p-Chlorbenzoesäureäthylester in 20 cm³ absolutem Äther innerhalb 45 Minuten zugetropft. Anschließend wurde noch 2 Stunden lang bei -10° gerührt und nach Abdestillieren des Äthers aufgearbeitet wie im Versuch 153. Wir erhielten 13,6 g (95 %) p-Chlorbenzylalkohol, F. 72°.

Analog erhielten wir im Versuch 178 aus 19,5 g (0,1 Mol) p-Nitrobenzoesäureäthylester 14,4 g (94 %) p-Nitrobenzylalkohol, F. 92 - 93°; und im Versuch 181 aus 15 g (0,1 Mol) Benzoesäureäthylester durch Aufarbeitung wie im Versuch 161 9,7 g (90 %) Benzylalkohol, Kp. 20 100 - 102° (3.5-Dinitrobenzoat, F. 113°).

b. p-Chlorbenzoesäureanhydrid

Analog a, jedoch unter Zusatz des Substrats spatelweise in fester Form, erhielten wir in den Versuchen 174 bzw. 175 (mit 4,7 g AlCl_3) aus 14,8 g (0,05 Mol) p-Chlorbenzoesäureanhydrid 13,1 g (92 %) bzw.

12,8 g (90 %) p-Chlorbenzylalkohol, F. 72° .

c. Säuren

Analog b erhielten wir in den Versuchen 176 bzw. 177 (mit 4,7 g AlCl_3) aus je 15,7 g (0,1 Mol) p-Chlorbenzoesäure und je 8,6 g (0,2 Mol) NaBH_4 (Bayer) 6,4 g (45 %) bzw. 5,3 g (37 %) p-Chlorbenzylalkohol, F. 72° , und 7,4 g (47 %) bzw. 8,5 g (54 %) unveränderte p-Chlorbenzoesäure, F. $242 - 244^{\circ}$.

Analog erhielten wir in den Versuchen 179 bzw. 180 (mit 4,7 g AlCl_3) aus je 16,7 g (0,1 Mol) p-Nitrobenzoesäure 6,1 g (40 %) bzw. 5,8 g (38 %) p-Nitrobenzylalkohol, F. $92 - 93^{\circ}$, dabeben 8,2 g (49 %) bzw. 8 g (48 %) unveränderte p-Nitrobenzoesäure, F. $236 - 240^{\circ}$; und in den Versuchen 182 bzw. 183 (mit 4,7 g AlCl_3) bzw. 184 (mit 13,4 g AlCl_3) aus je 12,2 g (0,1 Mol) Benzoesäure 5,1 g (47 %) bzw. 3,8 g (35 %) bzw. 3,5 g (32 %) Benzylalkohol (3,5-Dinitrobenzoat, F. 113°), daneben 5,4 g (44 %) bzw. 7,1 g (58 %) bzw. 6,7 g (55 %) unveränderte Benzoesäure, F. 121° (Wasser).

d. Benzonitril

Analog a erhielten wir in den Versuchen 192 bzw. 193 (mit 4,7 g AlCl_3) aus je 10,3 g (0,1 Mol) Benzonitril und Aufarbeitung analog 2.1 nach d 4,4 g (31 %) bzw. 3,2 g (22 %) Benzylaminhydrochlorid, F. $235 - 240^{\circ}$ (absolutes Äthanol).

3. Aliphatisch gebundene funktionelle Gruppen

3.1) Versuche nach Verfahren A (bei 40°)

a. Ester

Versuch 163 (Reduktion von Phenylelessigsäureäthylester):

In einem Dreihalskolben (250 cm^3) mit Rührer und Rückflußkühler wurden 1,35 g (0,01 Mol) AlCl_3 eingewogen und unter Eiskühlung in 35 cm^3 trockenem Diglyme gelöst. In die Lösung wurde 5,2 g (0,12 Mol) festes NaBH_4 (Bayer) geschüttet und Rührer und Heizung in Betrieb genommen. Nach halbstündigem Rühren bei $30 - 35^{\circ}$ wurden der öligen Suspension 200 cm^3 absoluter Äther zugesetzt und nach weiteren 15 Minuten eine Lösung von 16,4 g (0,1 Mol) Phenylelessigsäureäthylester (Kp.₁₀ $100 - 101^{\circ}$) in 20 cm^3 absolutem Äther so langsam (innerhalb etwa einer

Stunde) zugetropft, daß die Reaktion nicht zu heftig wurde. Anschließend wurde noch 90 Minuten lang unter Rückfluß gekocht, der Äther abdestilliert, vorsichtig unter Eiskühlung 100 cm³ eiskalte 10 %ige HCl in den Kolben gegeben, dreimal mit je 50 cm³ Äther extrahiert und der gesamte Ätherauszug je zweimal mit 5 %iger NaHCO₃-Lösung und mit Wasser gewaschen. Die mit Na₂SO₄ getrocknete Ätherlösung wurde eingedampft und der braune ölige Rückstand in 50 cm³ CH₃OH gelöst und mit 2 Tropfen konz. HCl 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Danach wurde destilliert: Nach dem CH₃OH und dem B(OCH₃)₃ ging bei Kp.₂₀ 59 - 60° etwas Diglyme und schließlich bei Kp.₂₀ 109 - 110° 3,3 g (27 %) β-Phenyläthanol (3.5-Dinitrobenzoat, F. 108°) über. Im Kolben verblieben 7,1 g öliges, dunkelbraunes Harz zurück.

Analog erhielten wir im Versuch 164 (mit 4,7 g AlCl₃) 4,9 g (40 %) β-Phenyläthanol und 6,6 g Harz.

Analog erhielten wir in den Versuchen 168 bzw. 169 (mit 4,7 g AlCl₃) aus je 17,6 g (0,1 Mol) Zimtsäureäthylester (Kp._{0,5} 103 - 105°, n_D²⁰ 1,5596) und 8,7 g (0,2 Mol) NaBH₄ (Bayer) ausschließlich 12 g öliges, gelbbraunes Harz bzw. 3,5 g (26 %) γ-Phenylpropanol (Kp.₂₀ 122 - 126°. 3.5-Dinitrobenzoat, F. 92°) neben 10,5 g Harz.

b. Phenylelessigsäureanhydrid

Analog a, jedoch unter Zusatz des Substrats spatelweise in fester Form, erhielten wir im Versuch 165 (mit 4,7 g AlCl₃) aus 12,7 g (0,05 Mol) Phenylelessigsäureanhydrid (F. 75°) 3,9 g (32 %) β-Phenyläthanol (Kp.₂₀ 109 - 110°. 3.5-Dinitrobenzoat, F. 108°) neben 6,2 g Harz als Rückstand.

c. Phenylelessigsäure und Na-Phenylacetat

Analog b erhielten wir im Versuch 166 (mit 4,7 g AlCl₃) aus 13,6 g (0,1 Mol) Phenylelessigsäure (F. 75 - 76°) und 8,7 g (0,2 Mol) NaBH₄ (Bayer) 6,6 g (54 %) β-Phenyläthanol (Kp.₂₀ 109 - 110°. 3.5-Dinitrobenzoat, F. 108°) neben 6 g sauer reagierendem Harz.

Analog erhielten wir im Versuch 167 aus 15,8 g (0,1 Mol) Na-Phenylacetat 12,9 g (95 %) Phenylelessigsäure, F. 74 - 76° (Wasser).

d. Benzylcyanid

Analog a erhielten wir unter Verwendung von 4,7 g (0,035 Mol) AlCl_3 aus 11,7 g (0,1 Mol) Benzylcyanid (Kp.₁₂ 108 - 110°) durch Ausäthern der sauren Zersetzungslösung ein nach Benzylcyanid riechendes harziges Öl. Aufarbeitung der alkalisch gemachten wäßrigen Phase analog 2.1 nach d ergab kein Produkt. (Versuch 172).

3.2) Versuche nach Verfahren B (bei -10°)

a. Ester

Aus 16,4 g (0,1 Mol) Phenylelessigsäureäthylester erhielten wir im Versuch 185 analog 2.2 nach a und Aufarbeitung analog 3.1 nach a 6 g (49 %) β -Phenyläthanol (Kp.₂₀ 109 - 110°. 3.5-Dinitrobenzoat, F. 108°) neben ca. 5 g Harz.

Analog erhielten wir im Versuch 186 unter Verwendung von 4,7 g (0,035 Mol) AlCl_3 3,4 g (28 %) β -Phenyläthanol neben ca. 9 g Harz.

Analog erhielten wir in den Versuchen 190 bzw. 191 (mit 4,7 g AlCl_3) aus je 17,6 g (0,1 Mol) Zimtsäureäthylester und 8,7 g (0,2 Mol) NaBH_4 (Bayer) 4,1 g (30 %) β -Phenylpropanol (Kp.₂₀ 122 - 126°. 3.5-Dinitrobenzoat, F. 92°) neben 8 g braunem Harz bzw. ausschließlich ca. 12 g braunes Harz.

b. Phenylelessigsäureanhydrid

Analog a, jedoch unter Zusatz des Substrats spatelweise in fester Form, erhielten wir im Versuch 187 aus 12,7 g (0,05 Mol) Phenylelessigsäureanhydrid 5,6 g (46 %) β -Phenyläthanol neben 7 g Harz als Rückstand.

c. Phenylelessigsäure

Analog b erhielten wir in den Versuchen 188 bzw. 189 (mit 4,7 g AlCl_3) unter Verwendung von 8,7 g (0,2 Mol) NaBH_4 (Bayer) aus 13,6 g (0,1 Mol) Phenylelessigsäure 2,9 g (24 %) β -Phenyläthanol neben sauer reagierendem Harz bzw. ausschließlich Harz.

d. Benzylcyanid

Analog a erhielten wir im Versuch 194 aus 11,7 g Benzylcyanid und Aufarbeitung wie im Abschnitt 3.1 unter d beschrieben Harz und 4,6 g unverändertes Benzylcyanid, Kp.₁₂ 107 - 110°.

4. Darstellung der 3,5-Dinitrobenzoate

Die 3,5-Dinitrobenzoate von Benzylalkohol, β -Phenyläthanol und γ -Phenylpropanol wurden nach Neunhöfer¹²⁷⁾ durch 5-minütiges Kochen der Alkohole in Pyridin mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in trockenem Petroläther-Benzol (1:5) hergestellt.

E) Literaturverzeichnis

- 1) A. Stock u. E. Kuss, Ber. dtsch. Chem. Ges. 47. 810 (1914).
- 2) A. E. Finholt, Ph. D. Diss., Univ. Chicago, Juni 1946.
- 3) S. C. Abrahams u. J. Kalnajs, J. Chem. Physics 22. 434 (1954); CA. 1954. 7382i.
- 4) A. M. Soldate, J. Amer. Chem. Soc. 69. 987 (1947).
- 5) W. C. Price, H. C. Lonquet-Higgins, B. Rice u. T. F. Young, J. Chem. Physics 17. 217 (1949); CA. 1949. 4573a.
- 6) W. C. Price, J. Chem. Physics 17. 1044 (1949); CA. 1950. 2371d.
- 7) H. I. Schlesinger, H. C. Brown, H. R. Hoekstra u. L. R. Rapp, J. Amer. Chem. Soc. 75. 199 (1953).
- 8) E. Wiberg u. R. Bauer, Z. Naturforsch. 7b. 58 (1952).
- 9) L. A. Woodward u. H. L. Roberts, J. Chem. Soc. [London] 1956. 1170.
- 10) R. C. Taylor, D. R. Schultz u. A. R. Emery, J. Amer. Chem. Soc. 80. 27 (1958)
- 11) J. Goubeau u. H. Kallfass, Z. Anorgan. Chem. 299. 160 (1959).
- 12) R. A. Ogg Jr., J. Chem. Physics 22. 1933 (1954); CA. 1955. 2187b.
- 13) W. A. Stockmayer, D. W. Rice u. C. Stephenson, J. Amer. Chem. Soc. 77. 1980 (1955).
- 14) L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. 49. 765 (1927).
- 15) H. L. Johnston u. N. C. Hallet, J. Amer. Chem. Soc. 75. 1467 u. 1496 (1953).
- 16) R. W. G. Wyckoff, J. Washington Acad. of Sciences 11. 431 (1921); C. 1922. III 1367.
- 17) H. Nöth, Angew. Chem. 73. 371 (1961).
- 18) AP. 2.876.179; CA. 1959. 8895b.
- 19) S. R. Gunn u. L. R. G. Green, J. Amer. Chem. Soc. 77. 6197 (1955).
- 20) R. C. Pecsok, J. Amer. Chem. Soc. 75. 2862 (1953).
- 21) Metal Hydrides Inc. Techn. Bull. 502-C.
- 22) N. G. Gaylord, Reductions with Complex Metal Hydrides, Interscience Publishers, New York u. London, 1956.
- 23) F. Schubert u. K. Lang, Angew. Chem. 72. 994 (1960).
- 24) H. C. Brown, E. J. Mead u. B. C. S. Rao, J. Amer. Chem. Soc. 77. 6209 (1955).

- 25) J. B. Vetrano u. R. W. Bradgon, AP. 2.856.274; CA. 1959. 2556d.
- 26) R. W. Bradgon, AP. 2.856.260; CA. 1959. 2556e.
- 27) H. R. Hoekstra, A. E. C. D. 2144, Juni 1947.
- 28) W. D. Davis, L. S. Mason u. G. Stegemann, J. Amer. Chem. Soc. 71. 2775 (1949).
- 29) M. Kilpatrick u. C. D. McKinney Jr., J. Amer. Chem. Soc. 72. 5474 (1950).
- 30) E. Wiberg u. H. Goeltzer, Diss. von H. Goeltzer, München 1955.
- 31) H. I. Schlesinger u. A. E. Finholt, AP. 2.567.972; CA. 1952. 8030.
- 32) A. E. Finholt, A. C. Bond u. H. I. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. 69. 1199 (1947).
- 33) M. H. Stern, Org. Chem. Bull. 30. 2, 1 (1958); CA. 1958. 18179i.
- 34) H. Hörmann, Angew. Chem. 68. 601 (1956).
- 35) W. G. Brown, Organic Reactions VI. 469 - 510 (1951).
- 36) H. Clasen, Angew. Chem. 73. 322 (1961).
- 37) E. Schenker, Angew. Chem. 73. 81 (1961).
- 38) E. H. Jensen, A Study on Sodium Borohydride, nyt nordisk forlag, København, 1954.
- 39) S. W. Chaikin u. W. G. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 71. 122 (1949).
- 40) H. C. Brown, O. H. Wheeler u. K. Ichikawa, Tetrahedron [London] 1. 214 (1957).
- 41) E. B. Reid u. J. R. Siegel, J. Chem. Soc. [London] 1954. 520.
- 42) H. I. Schlesinger, R. T. Sanderson u. A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. 62. 3421 (1940).
- 43) O. Klejnot, XVII. IUPAC-Kongress, Anorgan. Ref. A 212, 1959.
- 44) R. Paul u. N. Joseph, Bull. Soc. Chim. France (3) 19. 550 (1952).
- 45) R. Paul u. N. Joseph, DBP. 920.068; C. 1955. 11721.
- 46) M. D. Banus u. R. W. Bradgon, AP. 2.741.539 u. -540; C. 1957. 12868 u. 13155.
- 47) R. G. Berner u. W. G. Marancik, AP. 2.928.719; CA. 1960. 13575e.
- 48) F. Kollonitsch, O. Fuchs u. V. Gabor, Nature [London] 173. 125 (1954).
- 49) H. C. Brown, E. J. Mead u. B. C. S. Rao, J. Amer. Chem. Soc. 77. 6209, 6211 (1955).
- 50) F. Kollonitsch, O. Fuchs u. V. Gabor, DAS. 1.045.375.
- 51) F. Kollonitsch, O. Fuchs u. V. Gabor, Nature [London] 175. 346 (1955).

- 52) G. L. Cunningham, DAS. 1.012.591; CA. 1960. 11410e.
- 53) G. L. Cunningham, J. M. Bryant u. E. M. Gause, AP. 2.784.053; CA. 1957. 9107f.
- 54) B. C. S. Rao u. G. P. Thakar, J. Sci. Ind. Res. 20B. 317 - 24 (1961).
- 55) T. Goto u. Y. Kishi, Tetrahedron Letters [London] 1961. 513 - 15.
- 56) H. C. Brown u. B. C. S. Rao, J. Amer. Chem. Soc. 77. 3164 (1955).
- 57) H. C. Brown u. B. C. S. Rao, J. Amer. Chem. Soc. 78. 2582 (1956).
- 58) H. C. Brown u. B. C. S. Rao, J. Amer. Chem. Soc. 81. 6428 (1959).
- 59) G. Hesse u. W. Rupp, Diplomarbeit von W. Rupp, Erlangen 1959.
- 60) H. C. Brown u. G. Zweifel, J. Amer. Chem. Soc. 81. 4106 (1959).
- 61) W. H. Shechter u. R. H. Shakely, AP. 2.888.326; CA. 1959. 19324a.
- 62) R. M. Adams, AP. 2.888.327; CA. 1959. 19324b.
- 63) H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, AP. 2.543.511; CA. 1952. 585.
- 64) H. C. Brown u. B. C. S. Rao, J. Amer. Chem. Soc. 78. 5694 (1956).
- 65) H. C. Brown u. K. Murray, J. Amer. Chem. Soc. 81. 4108 (1959).
- 66) J. R. Johnson u. M. G. van Campen Jr., J. Amer. Chem. Soc. 60. 121 (1938).
- 67) H. C. Brown, H. I. Schlesinger u. A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. 61. 673 (1939).
- 68) H. C. Brown u. B. C. S. Rao, J. Org. Chemistry 22. 1135 (1957).
- 69) R. Dulou u. Y. Chrétien-Bessière, Bull. Soc. Chim. France 1959. 1362.
- 70) H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, AP. 2.534.533; C. 1952. 4205.
- 71) H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 75. 186 (1953).
- 72) F. Schubert, K. Lang u. W. Schabacher, DBP. 1.067.005.
- 73) F. Schubert, K. Lang u. A. Bürger, DAS. 1.088.930.
- 74) K. Lang u. F. Schubert, DBP. 1.051.254; C. 1960. 8643.
- 75) K. Lang u. F. Schubert, Belg. P. 570.256.
- 76) W. S. Fedor, M. D. Banus u. D. P. Ingalls, Ind. Engng. Chem. 49. 1664 (1957); CA. 1958. 2349a.
- 77) K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Martin, K. Nagel u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 589. 91 (1954).

- 78) H. C. Brown u. E. J. Mead, J. Amer. Chem. Soc. 75. 6263 (1955).
- 79) D. Goerrig, F. Schubert, E. Weise, M. Söll u. K. Lang, Belg. P. 571.960.
- 80) G. Hesse u. W. Rupp, unveröffentlicht.
- 81) I. M. Kolthoff u. V. A. Stenger, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7. 79 (1935).
- 82) W. S. Chaikin, Analytic. Chem. 25. 831 (1953).
- 83) D. A. Lyttle, E. H. Jensen u. W. A. Struck, Analytic. Chem. 24. 1843 (1952).
- 84) H. C. Brown u. A. C. Boyd Jr., Analytic. Chem. 27. 156 (1955).
- 85) J. Volhard, J. prakt. Chem. 117. 217 (1874).
- 86) J. A. Krynetsky, J. E. Johnson u. H. W. Carhart, Analytic. Chem. 20. 311 (1948).
- 87) M. D. Banus u. J. B. Vetrano, Analytic. Chem. 25. 1268 (1953).
- 88) W. P. Neumann, Liebigs Ann. Chem. 629. 23 (1960).
- 89) T. Zerewitinoff u. L. Tschugaeff, Ber. dtsch. Chem. Ges. 40. 2023 (1907).
- 90) H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. R. Hoekstra u. E. K. Hyde, J. Amer. Chem. Soc. 75. 215 (1953).
- 91) A. Bloom u. W. M. McNabb, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 167 (1936).
- 92) J. R. Caldwell u. H. V. Moyer, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 38 (1936).
- 93) E. Wiberg u. W. Henle, Z. Naturforsch. 7b. 575 (1952).
- 94) E. Wiberg u. W. Henle, Z. Naturforsch. 7b. 582 (1952).
- 95) E. Wiberg, Angew. Chem. 65. 16 (1953).
- 96) E. Wiberg u. W. Henle, Z. Naturforsch. 7b. 579 (1952).
- 97) E. Wiberg u. O. Klejnot, Diplomarbeit von O. Klejnot, München 1954.
- 98) H. G. Weiss u. I. Shapiro, J. Amer. Chem. Soc. 81. 6167 (1959).
- 99) P. Hagenmuller u. M. Rault, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 248. 2758 (1959); CA. 1959. 21326a.
- 100) J. R. Elliot, W. L. Roth, G. F. Roedel u. E. M. Boldbuck, J. Amer. Chem. Soc. 74. 5211 (1952).
- 101) H. C. Brown, H. I. Schlesinger, I. Sheft u. D. M. Ritter, J. Amer. Chem. Soc. 75. 192 (1953).
- 102) P. Hagenmuller u. M. Rault, XVII. IUPAC-Kongress, Anorgan. Ref. A 211, 1959.
- 103) N. G. Gaylord, J. Chem. Educat. 34. 367 (1957); CA. 1957. 15391e.

- 104) G. W. Schaeffer u. J. W. Frank, Technical Bull., Metal Hydrides Inc., 502-D.
- 105) E. D. Macklen, J. Chem. Soc. [London] 1959. 1989.
- 106) H. C. Brown, P. F. Stehle u. P. A. Tierney, J. Amer. Chem. Soc. 79. 2020 (1957).
- 107) E. Wiberg u. U. Neumeier, Diss. von U. Neumeier, München 1959.
- 108) G. Gál u. I. Krasznai, Ung. Z. Chem. 63. 92 (1957); C. 1958. 3254.
- 109) E. Wiberg u. H. Nöth, Diss. von H. Nöth, München 1954.
- 110) E. Wiberg, O. Dittmann, H. Nöth u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 12b. 56 (1957).
- 111) H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 75. 219 (1953).
- 112) G. Jander u. K. F. Jahr, Massanalyse, de Gruyter, Berlin 1956.
- 113) W. L. Jolly, J. Amer. Chem. Soc. 83. 335 (1961).
- 114) H. R. Hoekstra u. J. J. Katz, J. Amer. Chem. Soc. 71. 2488 (1949).
- 115) A. Brenner, W. E. Reid Jr. u. J. M. Bish, J. Elektrochem. Soc. 104. 21 (1957); CA. 1957. 4847i.
- 116) H. Stephan, J. Chem. Soc. [London] 1925. 1874.
- 117) H. G. Kuivila u. O. F. Beumel Jr., J. Amer. Chem. Soc. 83. 1246 (1961).
- 118) A. E. Finholt, A. C. Bond Jr., K. E. Wilzbach u. H. I. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. 69. 2692 (1947)
- 119) A. B. Burg u. H. I. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. 60. 290 (1938).
- 120) G. Wittig, F. J. Meyer u. G. Lange, Liebigs Ann. Chem. 571. 195 (1951).
- 121) E. Wiberg u. K. Mödritzer, Z. Naturforsch. 11b. 750, 751 (1956).
- 122) E. Wiberg u. K. Mödritzer, Z. Naturforsch. 12b. 123 (1957).
- 123) E. Wiberg u. K. Mödritzer, Z. Naturforsch. 11b. 748 (1956).
- 124) E. Wiberg u. A. Jahn, Diss. von A. Jahn, München 1954.
- 125) G. W. Schaeffer, J. S. Roscoe u. A. C. Stewart, J. Amer. Chem. Soc. 78. 729 (1956).
- 126) A. C. Stewart u. G. W. Schaeffer, J. inorg. nucl. Chem. 3. 194 (1956).
- 127) O. Neunhöfer, Analytische Trennung und Identifizierung organischer Substanzen, de Gruyter, Berlin 1960.
- 128) F. G. A. Stone u. A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. 76. 386 (1954).

- 129) C. S. Palmer u. R. Adams, J. Amer. Chem. Soc. 44, 1357 - 81 (1922).
- 130) E. Wiberg u. K. Mödritzer, Z. Naturforsch. 12b, 127, 128, 131, 135 (1957).
- 131) A. B. Burg, C. D. Good u. F. G. A. Stone, Office of Naval Res., 7. Annual Techn. Rep. 1953.
- 132) H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 62, 3429 (1940).
- 133) G. Hesse u. R. Schrödel, Liebigs Ann. Chem. 607, 24 (1957).
- 134) G. Hesse u. R. Schrödel, Acharya Jagadish Chandra Bose Birth Centenary, XXII, 127 (1958).
- 135) R. S. Brokaw u. R. N. Pease, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3237 (1950).
- 136) C. D. Hodgman, R. C. Weast u. S. M. Selby, Tables for Identification of Organic Compounds, Chem. Rubber Publ. Comp., Cleveland, Ohio, 1960.
- 137) L. M. Soffer u. M. Katz, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1705 (1956).
- 138) K. Kindler, Liebigs Ann. Chem. 450, 13 (1926).
- 139) K. Löwig u. E. Schweizer, Liebigs Ann. Chem. 75, 342 (1850).
- 140) R. Fresenius u. G. Jander, Handbuch der Analytischen Chemie, Band Ia, Springer, Berlin 1940.
- 141) R. Fresenius u. G. Jander, Handbuch der Analytischen Chemie, Band IIIa.

Lebenslauf

Hans-Joachim Köttsch, geb. 16. XI. 1930 in Zwickau.

Vater: Hermann Köttsch, Kaufmann.

Mutter: Gertrud Köttsch, geb. Kästner.

Grundschule: 1937 - 1941 in Nürnberg.

Oberschule : 1941 - 1943 Oberschule am Lauferschlagturm in Nürnberg,
1943 - 1949 Käthe-Kollwitz-Oberschule in Zwickau.

Abitur : 27. VI. 1949 an der Käthe-Kollwitz-Oberschule in
Zwickau.

Arbeit als Chemiehilfswerker vom 11. X. 1949 bis zum 3. X. 1950 in
der Chemischen Fabrik "Paralin", vormals Chemische Fabrik Dr. Th.
Rotta, in Zwickau.

1. X. 1950: Beginn einer Ausbildung als Chemie-Ingenieur an der Inge-
nieur-Schule Zwickau. - Vom 18. VII. 1951 bis zum 7. V. 1953 Haft
durch Urteil des Landgerichts Zwickau vom 15. V. 1952 unter Miß-
brauch der Kontrollrats-Direktive 38. - Der Generalstaatsanwalt bei
dem Kammergericht Berlin-Charlottenburg hat mich 1953 durch Fest-
stellung der Unzulässigkeit dieses Urteils rehabilitiert.

Studium:

Immatrikulation am 13. X. 1953 an der math.-nat. Fakultät der Freien
Universität Berlin mit Hauptfach Chemie.

Vordiplom in Chemie am 21. II. 1957 an der Freien Universität Berlin.

Hauptdiplom in Chemie am 25. V. 1959 an der Freien Universität
Berlin mit einer Arbeit über "2-Substitutionsprodukte des 1.4.5.6.7.7. -
Hexachlorbicyclo-[2.2.1] -heptens-(5)".

In der Zeit vom 5. XI. 1959 bis zum 20. XII. 1961 habe ich an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen meine Doktorarbeit in orga-
nischer Chemie angefertigt.

